ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG VON

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

163. BAND, 1. HEFT

MIT 7 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG 1932 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Dezember 1932

Inhalt.

Bücherschau.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

H. Benthe, Über den Einfluss der Ultraschallwellen auf chemische Prozesse. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 11. 32.)

Martin Linhard und *Michael Stephan*, Über die Löslichkeit anorganischer Verbindungen in flüssigem Ammoniak. I. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 12. 32.)

Rolf Mumbrauer, Über die Abscheidung kleinster Substanzmengen an auskristallisierenden Niederschlägen. (VII. Mitteilung über die Fällung und Adsorption kleinster Substanzmengen von O. HAHN und Mitarbeitern.) (Eingegangen am 3. 11. 32.)

Otto Erbacher, Eine Methode zur absoluten Bestimmung der aktiven Fläche von Edelmetallen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 12. 32.)

Otto Erbacher, Eine Methode zur Bestimmung der absoluten Oberfläche von Metallen. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 3. 12. 32.)

Otto Erbacher, Über die Vorgänge beim Austausch zwischen Metallatomen und edleren Ionen. (Eingegangen am 3. 12. 32.)

J. N. Brönsted und *John E. Vance*, Die Nitramidkatalyse in isoamyl-alkoholischer Lösung. Nitramidkatalytische Studien. IV. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 12. 32.)

Werner Fischer, Kryoskopische Regeln und Dipoltheorie. (Eingegangen am 16. 12. 32.)

P. Walden und *E. J. Birr*, Leitfähigkeitsmessungen in Nitroverbindungen. 1. Leitfähigkeitsmessungen in Nitromethan. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 18. 11. 32.)

P. Walden und *E. J. Birr*, Leitfähigkeitsmessungen in Nitroverbindungen. 2. Leitfähigkeitsmessungen in Nitrobenzol. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 18. 11. 32.)

P. Walden und *E. J. Birr*, Leitfähigkeitsmessungen in Nitroverbindungen. 3. Über das Verhalten von Elektrolyten in Nitroverbindungen. (Eingegangen am 18. 11. 32.)

Zur Assoziation starker Elektrolyte.

Von

Johannes Zirkler.

(Eingegangen am 11. 10. 32.)

Assoziationsgrade von $Ba(NO_3)_2$, aus dem Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit errechnet, stimmen angenähert mit denen überein, die sich aus dem Temperaturkoeffizienten der Verdünnungswärme ergeben; es wird daher das Leitfähigkeitsverfahren, als empirisch begründet, für andere Elektrolyte angewendet und die zwischen gemessenen und berechneten Verdünnungswärmen auftretenden Differenzen, weil gewisse Gesetzmässigkeiten aufweisend, auf Solvatationswärme der Ionen zurückgeführt.

I.

Folgende wahre Assoziationsgrade können durch fortgesetzte Annäherung nach dem Verfahren von Nernst[1]) aus dem Temperaturkoeffizienten der Verdünnungswärmen von $Ba(NO_3)_2$[2]) erhalten werden.

Tabelle 1. $1-\alpha$. $Ba(NO_3)_2$.

$\sqrt{\text{Konzentr. Mol/Liter}}$	$1-\alpha_{15}$	$1-\alpha_{25}$	Dissoziationswärme
0·315	0·186	0·159	— 4341 cal
0·255	0·151	0·131	— 3610 „
0·2	0·119	0·103	— 3379 „
0·17	0·096	0·083	— 3208 „
0·1	0·029	0·024	— 3486 „

Um die $1-\alpha$-Werte auf einem völlig verschiedenem Wege, nämlich dem der Leitfähigkeit zu bekommen, macht man die Annahme, dass bei einer Temperatur und Konzentration (ausgedrückt in Prozenten bei 0·001 norm.) der Quotient aus der prozentischen Abnahme der Äquivalentleitfähigkeiten[3]) zweier starker Elektrolyte proportional ist dem Quotienten aus den zugehörigen wahren Assoziationsgraden. Als Standardelektrolyt sei zweckmässig KNO_3 gewählt, dessen $1-\alpha$-Werte bei 0·333 norm. für mehrere Temperaturen nach den Messungen

[1]) Siehe Falkenhagen, Elektrolyte. 1932. [2]) Langes Messungen in Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl., Erg.-Bd. II. [3]) Nach Messungen von Kohlrausch und anderen Autoren siehe Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen und International Critical Tables sowie eigene Messungen, siehe Z. Physik **69**, 519. 1931.

Naudés[1]) vorliegen. Das Resultat dieser Rechnungen bringt die Tabelle 2.

Tabelle 2.

$Ba(NO_3)_2$				KNO_3				Konzentration
25°		18°		18°		25°		
Abfall Proz.	$1-\alpha$	Abfall Proz.	$1-\alpha$	Abfall Proz.	$1-\alpha$	Abfall Proz.	$1-\alpha$	norm.
36·84	0·159	37·18	0·181	20·15	0·098	20·49	0·088	0·2
29·17	0·102	29·34	0·118	15·25	0·061	15·38	0·054	0·1
22·2	0·064	22·3	0·074	11·15	0·037	11·33	0·0326	0·05
14·69	0·032	14·37	0·037	6·82	0·017	7·12	0·0154	0·02

Zur besseren Übersicht seien die $1-\alpha$-Werte aus Tabelle 1, auf die entsprechende Temperatur und Konzentration geradlinig interpoliert, den aus der Leitfähigkeit sich ergebenden Grössen gegenübergestellt:

Tabelle 3. Wahre Assoziationsgrade $1-\alpha$.

Konzentration norm.	$Ba(NO_3)_2$: 25°		$Ba(NO_3)_2$: 18°	
	aus Verdünnungswärmen	aus der Leitfähigkeit	aus Verdünnungswärmen	aus der Leitfähigkeit
0·2	0·159	0·159	0·178	0·181
0·1	0·114	0·102	0·126	0·118
0·05	0·080	0·064	0·084	0·074
0·02	0·024	0·032	0·028	0·037

Unsere Annahme stellt sich also nicht in Widerspruch zum Experiment, so dass die Rechnungsart auch für andere Elektrolyte angewendet werden soll; es wird sich dabei herausstellen, dass je nach dem Grade der hydrophilen Wechselwirkung der Ionen, die aus den Verdünnungswärmen errechneten Assoziationsgrade von denen aus der Leitfähigkeit resultierenden differieren. Gehen ja doch die spezifischen Eigenschaften der Ionen in viel erhöhterem Masse in die Energiebilanz beim Verdünnen ein, als etwa in den osmotischen oder Leitfähigkeitskoeffizienten.

Fragt man nach der Grösse des Einflusses der elektrostatischen Wechselwirkung der Ionen auf die Leitfähigkeit, so hat man lediglich vom scheinbaren Assoziationsgrad, der sich direkt aus dem prozentualen Abfall der Leitfähigkeit ergibt, die wahre Assoziation zu subtrahieren; dieser Debye-Effekt der elektrolytischen Leitfähigkeit wird

[1]) Naudé, Z. Physik **69**, 519. 1931. Unter Berücksichtigung der Aktivität lauten die Dissoziationskonstanten für KNO_3: 18°: 0·854, 25°: 0·966.

in seiner Konzentrationsabhängigkeit in guter Annäherung dargestellt durch die Formeln:

für	$Ba(NO_3)_2$	18°	$0{\cdot}260\sqrt[3]{3c}$	zwischen 0·2—0·02 norm.
		25°	$0{\cdot}277\sqrt[3]{3c}$	
für	KNO_3	18°	$0{\cdot}151\sqrt[3]{2c}$	
		25°	$0{\cdot}166\sqrt[3]{2c}$	

Unter der Wurzel steht das Produkt aus der Konzentration des Elektrolyten und der Summe der Wertigkeit der Ionen.

II.

Die mittlere Dissoziationswärme von $Sr(NO_3)_2$ beträgt im Temperaturintervall von 15° bis 25° $Q = -4519$ cal, wenn man zur Berechnung die calorimetrischen Daten von LANGE und Mitarbeitern (loc. cit.) benutzt; die zugehörigen Assoziationsgrade für 0·1 norm. wären:

$$1-\alpha_{15} = 0{\cdot}059, \qquad 1-\alpha_{25} = 0{\cdot}047.$$

Nach demselben Verfahren würde sich für $Mg(NO_3)_2$ 0·08 norm. angenähert:

$$1-\alpha_{15} = \sim 0{\cdot}030, \qquad 1-\alpha_{25} = \sim 0{\cdot}027$$

ergeben; bereits aber bei 0·13 norm. und dann weiter bei 0·2 norm. lässt sich die Rechnung bei Annahme ternären Zerfalls nicht mehr durchführen und führt meines Erachtens deshalb ad adsurdum, weil beim Spalten undissoziierter Bestandteile durch Verdünnen der Ausgangslösung sich die stark hydrophile Tendenz des *Mg*-Ions durch eine positive Wärmetönung äussern wird, die unter Umständen den negativen Dissoziationsanteil des gemessenen Gesamteffekts verdecken und überlagern kann. Dass man aber im erwähnten Konzentrationsbereich auch bei diesem Elektrolyten assoziierte Moleküle wird voraussetzen können, lehrt die Tatsache, dass bei 0·04 mol. die gemessene Verdünnungswärme bei 15° um etwa 30%, bei 25° um etwa 20% hinter der mit dem Quadratwurzelgesetz berechneten zurückbleibt (die Isotherme bei $15° = 1700\sqrt{c}$, bei $25° = 1930\sqrt{c}$).

Was für $Mg(NO_3)_2$ sich ergibt, kann mutatis mutandis auch für die Berechnung der Assoziationsgrade anderer Elektrolyte aus dem Temperaturkoeffizienten der Verdünnungswärme von Bedeutung sein in Hinblick auf folgende allgemein anerkannte Reihenfolge in der Hydratationstendenz der Ionen:

$$Cs < Rb < K < NH_4 < Na < Li;$$
$$Ba < Sr < Ca < Mg;$$
$$NO_3 < J < Br < Cl < {}^1/_2 SO_4 < F.$$

So fände auch ein Phänomen Erklärung, das seinerzeit bei der Berechnung der Assoziationsgrade aus der Leitfähigkeit nach Nernst[1]) Schwierigkeiten machte: Es stehen nämlich die bei *KCl* auftretenden Diskrepanzen zwischen den gemessenen und aus der Leitfähigkeit berechneten Verdünnungswärmen in keinem Verhältnis zur Genauigkeit der ausgeführten Messungen, so dass sich die Frage nach einem ursächlichen Zusammenhang dieser Differenzen mit einem prinzipiellen Faktor von selbst aufdrängt. Ein Blick auf die hydrophile Reihenfolge der Ionen gibt Aufschluss: Ob bei gleichbleibendem Kation im undissoziierten Molekül NO_3 oder *Cl* vertreten ist, dürfte wegen der unterschiedlichen Stellung dieser Anionen in bezug auf Solvatationsneigung im Wärmeeffekt beim Verdünnen sich graduell verschieden auswirken.

Der hier vertretene Gedankengang findet auch seinen Ausdruck in folgendem tabellarischen Material, in dem das Nernst-Verfahren auch für 2-1-wertige Salze angewendet wurde. Die $1-\alpha$ der übrigen Elektrolyten nämlich sollten unabhängig davon sein, ob der negative Debye-Effekt der Leitfähigkeit einmal mit $Sr(NO_3)_2$ und seiner aus Verdünnungswärmen gewonnenen Assoziation oder aber mit $Ba(NO_3)_2$ und seinem entsprechend erhaltenen Wert gebildet wird.

Bei 18° wurde das Leitfähigkeitsmaterial von Kohlrausch verwendet; bei 25° Werte aus Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen und International Critical Tables.

Besonders interessant ist $BaBr_2$, das bei 25° nach den Messungen von Lange und Mitarbeitern angenähert gleichen interionischen Effekt bei äusserster Verdünnung wie $BaCl_2$ und $SrCl_2$ aufweist, dessen Verdünnungswärme aber bei der Konzentration 0·08 norm. um etwa 14% hinter der von $SrCl_2$ und $BaCl_2$ zurückbleibt, so dass kaum zu erwarten ist, dass es geringer als die beiden erwähnten Elektrolyte assoziiert ist.

Das Nernst-Verfahren dürfte als Annäherungsverfahren zur Berechnung von Assoziationsgraden nur für solche Elektrolyte brauchbar sein, deren Unterschied in der hydrophilen Wirkung nicht weit voneinander liegt.

---

[1]) Nernst, Z. Physik **69**, 520. 1931.

Tabelle 4.

	$\left(\frac{\Lambda_{0\cdot1}}{\Lambda_{0\cdot001}}\right)^{Ba(NO_3)_2} + (1-\alpha)^{Ba(NO_3)_2} = (1-D)$-Effekt $(1-D)$-Effekt $- \frac{\Lambda_{0\cdot1}}{\Lambda_{0\cdot001}} = 1-\alpha$		$\left(\frac{\Lambda_{0\cdot1}}{\Lambda_{0\cdot001}}\right)^{Sr(NO_3)_2} + (1-\alpha)^{Sr(NO_3)_2} = (1-D)$-Effekt $(1-D)$-Effekt $- \frac{\Lambda_{0\cdot1}}{\Lambda_{0\cdot001}} = 1-\alpha$	
Elektrolyt	$1-\alpha_{18}$	$1-\alpha_{25}$	$1-\alpha_{18}$	$1-\alpha_{25}$
$Ba(NO_3)_2$	0·126+	0·114+	0·095	0·086
$Sr(NO_3)_2$	0·086	0·075	0·055+	0·047+
$Pb(NO_3)_2$	0·167	0·151	0·136	0·123
K_2SO_4	0·085	0·075	0·054	0·047
$BaCl_2$	0·048	0·039	0·017	0·011
$SrCl_2$	0·045	0·040	0·014	0·012
$Ca(NO_3)_2$	0·073	0·061	0·042	0·033
$CaCl_2$	0·045	ø	0·014	ø
$BaBr_2$	ø	0·023	ø	führt ad adsurdum

ø Fehlen Messungen. + Aus Verdünnungswärmen.

Die Assoziationsgrade der Tabelle 5 sind nach dem eingangs dieser Abhandlung vorgeschlagenen Verfahren mit der Formel

$$(T_{\text{const}})\ \frac{\left(1-\frac{\Lambda_c}{\Lambda_{0\cdot001}}\right)^{\text{Elektrolyt}}}{(1-\alpha)\,\text{Elektrolyt}} = \frac{\left(1-\frac{\Lambda_c}{\Lambda_{0\cdot001}}\right)^{KNO_3}}{(1-\alpha)\,KNO_3}$$

gefunden; der Debye-Bjerrumsche Faktor im Quadratwurzelgesetz wurde für jeden Elektrolyten dem empirischen Material von Lange und Mitarbeitern entlehnt. Die Dissoziationswärme ergibt sich aus der Temperaturabhängigkeit des chemischen Gleichgewichts.

Um die so erhaltenen $1-\alpha$ nach dem osmotischen Verfahren zu prüfen, schienen mir von dem Gefriermaterial neuerer Zeit die Messungen von Randall und Vanselow[1]) an $Ba(NO_3)_2$ und $Pb(NO_3)_2$ unter anderem auch noch deshalb geeignet, weil hier Salze mit gleichem Anion und Kationen ähnlicher Solvatationsneigung vorliegen, so dass die elektrostatische Wechselwirkung der Ionen in ihrem Einfluss auf den osmotischen Druck bei beiden angenähert gleich gesetzt werden darf:

1) Randall und Vanselow, siehe Landolt-Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen.

	$BaNO_3$	$Pb(NO_3)_2$
$1-\alpha_0'$ 0·1 norm.	0·300	0·348
$-(1-\alpha_c)$[1])	0·164	0·136 neg. Debye-Effekt
Debye-Effekt des osmot. Druckes:	0·136	0·212 $1-\alpha$

Tabelle 5.

Elektrolyt	Konzentration norm.	$\left(1-\frac{\Lambda_c}{\Lambda_{0·001}}\right)\cdot 100$ 0°	25°	Dissoziationswärme	$1-\alpha_0$	$1-\alpha_{25}$	Verdünnungswärme n. Lange gemessen: $Vm_{25°}$	Verdünnungswärme berechnet $Vb_{25°}$	Differenz: $Vm_{25°}-Vb_{25°}$
KNO_3	0·1 0·05	15·07 10·97	15·38 11·33 für 18° 11·15	3329	0·085 0·052	0·054 0·033		$-Q(1-\alpha)+$ $\text{Faktor}\,\alpha\sqrt{c\alpha}$	
KCl	0·1 0·05	11·41 8·62	12·13 9·11	2856 3074	0·064 0·041	0·043 0·026	+ 76 + 66	− 12 + 1	88 65
KBr	0·1 0·05	10·74 8·96 (18°)	11·94 9·47	2682 2149	0·061 0·030 (18°)	0·042 0·027	+ 63 + 55	− 9 + 17	72 38
$NaBrO_3$	0·1	18·41	18·48	3586	0·104	0·065	+ 26·3	− 121	147
$KClO_4$	0·05	12·1	11·18 (18°)	4154	0·057	0·037[1]) (18°)	− 45	− 74	29
$Ba(NO_3)_2$	0·1 0·05	30·43 22·71	29·17 22·2	4949 4245	0·172 0·107	0·102 0·064	− 100 + 8	− 200 − 43	100 51
$BaCl_2$	0·1 0·05	20·67 16·04	21·71 16·95	3589 3393	0·116 0·076	0·076 0·049	+ 350 + 277	+ 164 + 157	186 120
$Sr(NO_3)_2$	0·1 0·05	25·6 18·48	25·34 19·59	4318 3492	0·144 0·087	0·089 0·056	+ 159 + 162	− 34 + 66	193 96
$SrCl_2$	0·1 0·05	22·47 17·94	21·82 17·8	4314 3909	0·127 0·084	0·077 0·051	+ 355 + 281	+ 104 + 123	251 158
$BaBr_2$	0·1 0·05	17·91 14·24	20·12 15·99	2946 2860	0·101 0·067	0·071 0·046	+ 305 + 247	+ 205 + 174	100 70
K_2SO_4	0·1 0·05	24·62 19·16	25·29 19·67	3983 3705	0·139 0·090	0·089 0·057	+ 242 + 212	+ 34 + 78	208 134
Tl_2SO_4	0·1 0·05	{34·75 {27·21 (18°)	35·0 27·54	4365 4092	{0·139 {0·090 für 18°	0·123 0·079			
$Ca(NO_3)_2$	0·1	23·53	23·94	4021	0·133	0·084	+ 221	+ 34	187
$Mg(NO_3)_2$	0·1	19·69	21·84	3116	0·111	0·077	+ 317	+ 143	174
$Pb(NO_3)_2$	0·1	34·87	32·86	5361	0·197	0·115			
$CaCl_2$	0·1	22·35	21·23 (18°)	4654	0·126	0·085 (18°) 0·073 (25°)	+ 367	+ 111	256

[1]) Aus der Reaktionsisochore: 0·031 25°.

Aus der Leitfähigkeit $1-\alpha_0$ 0·1 norm.:

$Ba(NO_3)_2$: 0·172,

$Pb(NO_3)_2$: 0·197.

Aus der Tabelle 5 ergibt sich, dass die berechneten Verdünnungswärmen bei allen Salzen negativer ausfallen als die gemessenen; das ist nicht anders zu erwarten, weil bei Aufstellung der thermischen Gleichung die Solvatationswärme der Ionen nicht berücksichtigt wird. Die Differenz $Vm_{25}-Vb_{25}$ wächst mit steigendem Assoziationsgrad für jeden Elektrolyten; in ihrer Grösse selbst erkennt man unschwer einen Parallelismus zur Hydratationsreihe der Ionen, was besonders hervortritt, wenn die Differenz auf gleiche prozentuale Assoziation bezogen wird. Deutlich tritt bei $SrCl_2$ und $BaCl_2$ sowie $CaCl_2$ eine gewisse Additivität hervor, so dass ich in dieser Differenzgrösse einen Zusammenhang mit der beim Zerfall undissoziierter Bestandteile auftretenden Solvatationswärme der Ionen sehe. Praktisch ergibt sich bei Kenntnis dieser Differenz für jeden Elektrolyten bei einer beliebigen Konzentration der Verlauf der Verdünnungswärme für ein weiteres Konzentrationsintervall mit ziemlicher Annäherung: Man braucht nur die Assoziationsgrade für die gewünschte Konzentration nach dem Leitfähigkeitsverfahren zu ermitteln und an den berechneten Verdünnungswärmen die Hydratationskorrektur anzubringen, indem man berücksichtigt, dass dieselbe proportional der prozentualen Assoziation verläuft.

Abschliessend die Bemerkung, dass die Werte der letzten Tabelle keinen Absolutwert beanspruchen: dazu ist das verwendete Leitfähigkeitsmaterial zum Teil nicht präzis genug[2]; es dürften weiterhin die Assoziationsgrade des Standardelektrolyten KNO_3 selbst noch einer Korrektur bedürfen, da das, wenn auch geringe Solvatationsbestreben von $K^{\cdot}$ und NO_3' beim Verdünnen einer 0·33 norm. Lösung sich durch Energieabgabe äussern wird (ich errechne z. B. aus LANGES Messungen bei 0·1 norm. $1-\alpha_{25}$ $KNO_3 = 0{\cdot}064$).

Mit Hilfe der radioaktiven Indicatoren sollen nun für einige Salze die hier errechneten Assoziationsgrade geprüft werden: ich danke der Österreichisch-Deutschen Wissenschaftshilfe für die Gewährung eines Stipendiums zu diesem Zwecke.

[1]) Aus Verdünnungswärmen mit Reaktionsisochore errechnet. [2]) Der Einfluss der Solvatation der Ionen auf die Leitfähigkeit bedarf noch der Klärung.

Untersuchungen über Triboluminescenz.

Von

S. S. Bhatnagar, K. G. Mathur und K. L. Budhiraja.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 10. 32.)

Es wird die Triboluminescenz von Arsentrioxyd, Saccharin und Uranylnitrat in ihrer Abhängigkeit von Temperatur, Alterung, Gelatine- und Glycerinzusätzen sowie von Bestrahlung mit kurzwelligem Licht untersucht. Die Beobachtungen werden durch die Annahme gedeutet, dass bei der Kristallbildung Lösung eingeschlossen wird, die eine disperse (kolloide) Phase in den Kristallen darstellt, aus der sich der gelöste Stoff durch Mikrokristallisation unter Lichtemission je nach den physikalischen Versuchsbedingungen mehr oder weniger schnell ausscheidet.

A. Einleitung.

Arsentrioxyd, das aus einer konzentrierten salzsauren Lösung auskristallisiert, zeigt eine schöne Triboluminescenz, wie zuerst von Rose (1841) beobachtet wurde[1]), der Kristalloluminescenz und Triboluminescenz identifizierte und annahm, dass alle Stoffe mit dieser Eigenschaft in wenigstens zwei Formen — einer amorphen und einer kristallinen — existieren, von denen sich die erste unter Lichtemission in die zweite umwandelt. Diese Hypothese wurde von Lehmann[2]), der im Falle des Arsentrioxyds eine Umwandlung aus der monoklinen in die oktaedrische Form als Ursache der Luminescenz annahm, sowie von Brandrowski[3]) modifiziert, der jene Erscheinung auf die Vereinigung der entgegengesetzten Ladungen der Ionen bei der Kristallbildung zurückzuführen suchte. Ähnliche Annahmen wurden von Pope[4]) und Weiser[5]) gemacht. Noch zahlreiche andere Theorien sind in Vorschlag gebracht worden, aber meistens nur mit wenigen experimentellen Belegen.

In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch gemacht, die Triboluminescenz von Arsentrioxyd, Saccharin und Uranylnitrat *quantitativ* zu untersuchen.

---

[1]) Rose, Pogg. Ann. **35**, 481. 1835. **52**, 443, 585. 1841. [2]) Lehmann, Molekularphysik **1**, 217. 1888. [3]) Brandrowski, Z. physikal. Ch. **17**, 234. 1895. [4]) Pope, J. chem. Soc. London **67**, 985. 1895. [5]) Weiser, J. physical Chem. **22**, 576. 1918.

B. Experimenteller Teil.

Eine Methode für relative Intensitätsmessungen der Triboluminescenz hat Weiser[1]) angegeben. Sie besteht darin, die betreffende Substanz an der Wand eines Becherglases auskristallisieren zu lassen, dann durch kräftige Reibung der Glaswand mit einem Glasstabe die Luminescenz hervorzurufen und sie durch die Schwärzung einer photographischen Platte zu messen. Einer genaueren Bestimmung stand die geringe Intensität der diskontinuierlichen Strahlung (vereinzeltes schwaches Aufleuchten) sowie die Schwierigkeit, jeweils gleiche Gewichtsmengen an Kristallen zu erhalten, im Wege. Ferner waren die frisch ausgeschiedenen Arsentrioxydkristalle ausserordentlich empfindlich gegen mechanische Störungen; die geringste Bewegung erzeugte schon ein Aufleuchten. Daher war eine grosse Sorgfalt bei der Behandlung des Niederschlags vor Beginn der Messungen erforderlich. Der Druck auf die Kristalle und die anderen Versuchsbedingungen mussten so konstant wie nur möglich gehalten werden.

a) Herstellung der Kristalle. *α*) 10 g reiner arseniger Säure wurden mit 38 cm³ konzentrierter Salzsäure (spez. Gewicht 1·125) bis zur völligen Lösung der arsenigen Säure erhitzt. Dann wurden 52 cm³ siedenden Wassers zugegeben und die Lösung noch etwa 1 Minute lang siedend erhalten. Die Luminescenz wurde durch die Konzentration der benutzten Salzsäure stark beeinflusst. Gleiche Volumina jener Lösung wurden in Glasgefässe mit flachen Böden und gleicher Grösse (9 cm Höhe, 3 cm Durchmesser) eingebracht und dann gleichlange sowie gleichstark gekühlt. Wir nahmen an, dass hierbei gleichgrosse Gewichtsmengen auskristallisierten.

β) Das Saccharin liessen wir in kleinen Glasschalen auskristallisieren, die etwas Quecksilber enthielten, auf dessen Oberfläche sich die Kristalle absetzten; von dieser konnten sie leichter als von den Glaswänden und ohne Einbusse an Triboluminescenz entfernt werden. Es wurden jeweils 30 cm³ einer heissen gesättigten acetonischen Lösung in die Schalen gefüllt und etwa 5 Stunden lang auskristallisiert. Dann wurden die Lösungen dekantiert und die Kristalle auf einer porösen Platte getrocknet.

γ) In ähnlicher Weise erhielten wir die Uranylnitratkristalle aus wässerigen Lösungen; sie konnten ebenso wie die des Saccharins ohne Verlust an Triboluminescenz gehandhabt werden.

---

[1]) Weiser, loc. cit., S. 481.

b) Durchführung der Versuche. Die Kristalle wurden mit Hilfe eines Messingzylinders gedrückt, der gerade in die Glasgefässe passte und durch einen Elektromotor in konstanter Rotation gehalten wurde (3 Umdrehungen pro Sekunde); der Druck auf die Kristalle war somit ein gleichmässiger. Unterhalb der Gefässe befand sich eine photographische Platte in einer schwarzen Hülle mit kreisförmigen Ausschnitten; in den hier entstehenden Schwärzungen wurden also die Wirkungen der vielen schwachen Fünkchen summiert. Die Undurchlässigkeit der Flecke konnte mit einer empfindlichen Thermosäule und einem Galvanometer von Hartmann & Braun gemessen werden. Die Dichte des Silbers ist an diesen Stellen angenähert proportional[1]) dem Gewicht des pro Quadratzentimeter ausgeschiedenen Silbers und gleich dem Logarithmus der Undurchlässigkeit, d. h. des Quotienten

$$\frac{\text{Intensität des auffallenden Lichtes}}{\text{Intensität des durchgehenden Lichtes}} = \frac{D_1}{D_2},$$

wobei durch die Galvanometerausschläge D_1, D_2 die Intensität des durch eine ungeschwärzte bzw. geschwärzte Stelle der Platte gehenden Lichtes gemessen wird.

c) Die Umwandlungsgeschwindigkeit der Kristalle in die nichtluminescierende Modifikation. Die frischen Arsentrioxydkristalle behalten ihr Luminescenzvermögen bei Zimmertemperatur etwa 5 bis 6 Stunden lang. Wir massen die Intensitäten von drei auf verschiedenen Temperaturen gehaltenen Präparaten in bestimmten Zeitabständen (siehe Fig. 1). Die Kurven zeigen, dass die Geschwindigkeit der Intensitätsabnahme schon durch kleine Temperaturerhöhungen stark vergrössert wird.

Die Luminescenz des Saccharins zeigte erst im Laufe von vielen Tagen eine allmähliche Intensitätsabnahme. Im Gegensatz zum Arsentrioxyd vollzog sich hier also die innere Umwandlung sehr langsam (Halbwertszeit 30 Tage). Fig. 2 zeigt die Intensitätsabnahme während 48 Tagen; es wurden 0·5 g frisch kristallisierten Saccharins auf fünf Glasgefässe verteilt, auf Zimmertemperatur gehalten und sofort bzw. in Abständen von je 12 Tagen photographiert.

Durch Bestrahlung mit Sonnenlicht ging die Intensität der Luminescenz des Saccharins in 4 Stunden von 0·349 auf 0·265 zurück; die innere Umwandlung wurde hierdurch also stark beschleunigt. Die elektrischen Leitfähigkeiten (in wässeriger Lösung), die p_H-Werte und

[1]) Clerc, Ilford Manual of Process Work, S. 48. 1926.

die Schmelzpunkte der belichteten und der unbelichteten Präparate liessen keine Änderung erkennen.

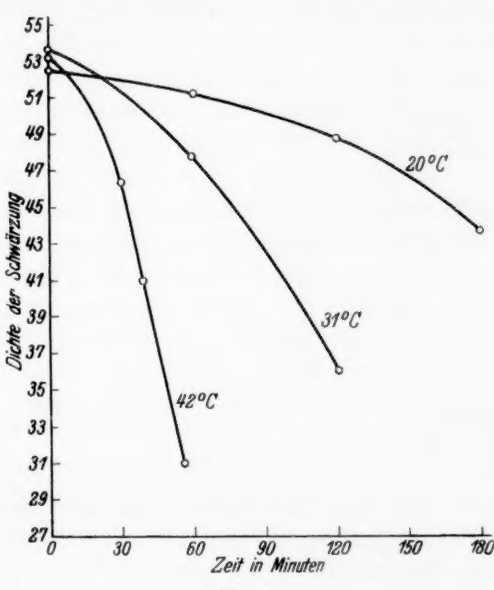


Fig. 1.

Dagegen zeigte Uranylnitrat selbst nach einer 40 Tage lang wiederholten, je 4stündigen Bestrahlung mit Sonnenlicht (im September und



Fig. 2.

Oktober in Lahore) keine Abnahme der Triboluminescenz, wobei natürlich die Präparate zur Vermeidung einer Erwärmung dauernd durch fliessendes Wasser gekühlt wurden.

d) Eigenschaften der gealterten Präparate. Baly hat den frischen (luminescierenden) und den gealterten (nichtluminescierenden) Kristallen verschiedene „Molekularphasen" zugeschrieben. Es wurde vermutet, dass ein solcher Unterschied zwischen den beiden Modifikationen wahrscheinlich durch ihre Löslichkeiten und Absorptionsspektren nachgewiesen werden könnte. Hierzu wurden durch Abscheidung der Kristalle auf Glas, wiederholtes Auswaschen mit Leitfähigkeitswasser und Stehenlassen in je 25 cm³ Leitfähigkeitswasser zwei gesättigte Lösungen der beiden Modifikationen hergestellt, zum Liter aufgefüllt und die Leitfähigkeiten genau gemessen; es ergab sich derselbe Wert $0{\cdot}74 \cdot 10^{-4}$; der p_H-Wert beider Präparate war 6·61.

Ferner wurde versucht, die Röntgenspektrogramme beider Präparate zu vergleichen, aber vergeblich, da die Röntgenbestrahlung die Umwandlung in die nichtluminescierende Form stark beschleunigte. — Dieselben Ergebnisse fanden wir beim Saccharin für Schmelzpunkte, Leitfähigkeiten und p_H-Werte.

e) Luminescenz bei niedrigen Temperaturen. Die Kurven der Fig. 1 zeigen, dass die Triboluminescenz des Arsentrioxyds bei etwa 25° C ein Maximum besitzt und bei etwa 50° C aufhört. Um auch bei tieferen Temperaturen die gesamte Intensität zu erfassen, erwies sich eine beträchtliche Verlängerung der Quetschzeit als notwendig. Bei −20° C waren die Scintillationen schwächer, aber von längerer Dauer (in einzelnen Fällen bis zu 30 Minuten). Wir massen daher die Luminescenz und die „Quetschperiode" bei niedrigen Temperaturen an einigen Präparaten, nachdem wir durch Vorversuche die Lösungsmengen ermittelt hatten, aus denen dieselben Kristallmengen auskristallisierten. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 1.

Temperatur in ° C	Lösungsmenge in cm³	Kristallmenge in g	Quetschzeit in Minuten
30	16·3	1·563	5
20	15·4	1·522	5
5	15·1	1·510	8
−10	13·0	1·533	15
−20	11·1	1·586	24

Hiernach scheint die „Aktivitätsperiode" der luminescierenden Kristalle bei niedrigen Temperaturen stark zuzunehmen.

f) Einfluss der Kristallgrösse. Durch Vorversuche wurden die Lösungsmengen festgestellt, aus denen bei gleicher Kühlung in

6, 34, 50 und 70 Minuten je 1·5 g des Stoffes auskristallisierte. Die Kristalle wurden dann bei Zimmertemperatur in der obigen Weise gequetscht und ihre Luminescenz gemessen (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Kühlzeit (auf 30° C) in Minuten	Galvanometer-ausschlag in cm	Intensität
0	32·5	—
6	16·6	0·2918
34	9·4	0·5380
50	11·8	0·4410
72	13·5	0·3816

Die mittlere Grösse der Kristalle wuchs sehr deutlich mit der Dauer der Kristallisation, wie durch mikrophotographische Aufnahmen festgestellt wurde. Die Intensität der Luminescenz nimmt zunächst ebenfalls zu, dann aber wieder ab. Dies Verhalten kann auf zwei einander entgegengesetzte Einflüsse zurückgeführt werden: Kristallgrösse und Alterung. Zunächst überwiegt der erste (wachsende Intensität mit zunehmender Kristallgrösse), dann — von 34 Minuten ab — der zweite (abnehmende Intensität durch Alterung); bei 34 Minuten liegt das Optimum.

g) Einfluss von Röntgen- und ultravioletter Strahlung. Zur Erzeugung der Röntgenstrahlen diente ein Coolidge-Rohr mit Molybdänantikathode (Betriebsspannung etwa 45 kV). Um jede Erwärmung des Präparats zu vermeiden, wurde eine Aluminiumfolie in das Fenster der Röhre eingesetzt. Je drei Kristallpräparate wurden dann mit diesen Röntgenstrahlen bzw. mit dem Licht einer Bogenlampe mit Eisenelektroden bestrahlt und die Luminescenz in bestimmten Zeitabständen gemessen (Fig. 3). Man sieht, dass die Triboluminescenz in beiden Fällen rasch abnimmt. — Um sicherzustellen, dass die Röntgen- bzw. Ultraviolett-

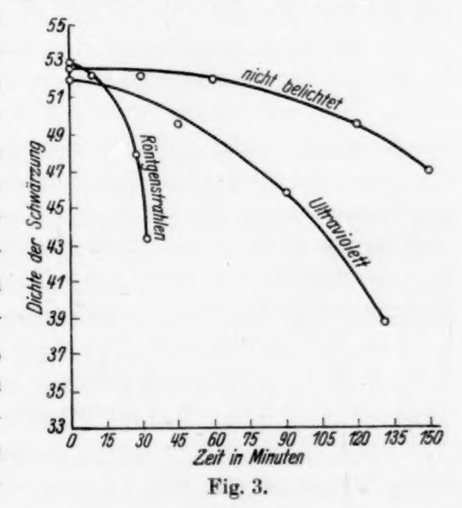


Fig. 3.

bestrahlung keine chemischen Änderungen im Arsentrioxyd bewirkt, wurden die Löslichkeiten der bestrahlten und nichtbestrahlten Präparate in $NaHCO_3$ aq durch Titration gegen eine Jodstandardlösung bestimmt; weder die Löslichkeiten noch die Leitfähigkeiten zeigten Änderungen.

Die Saccharinkristalle verloren ihre Luminescenz durch eine Bestrahlung von 35 Minuten vollständig, während das Uranylnitrat (Tabelle 3) längere Zeit luminescierend blieb. Zur Vermeidung der Erwärmung durch die ultraviolette Strahlung wurden die Quarzgefässe, die die Kristalle enthielten, von kaltem Wasser umspült.

Tabelle 3.

Dauer der Bestrahlung	Intensität bei Ultraviolettbestrahlung	Intensität bei Röntgenbestrahlung
0 Min.	0·412	0·398
90 „	0·408	0·399
3 Std.	0·362	0·376
5½ „	0·340	0·355

Im Licht einer Quecksilberdampflampe verminderten frisch hergestellte Uranylnitratkristalle ihre Luminescenz sehr rasch; in diesem Falle zeigten sich aber kleine Änderungen in den Absorptionsspektren (in wässeriger Lösung) und in anderen Eigenschaften. Die Intensitätsänderungen sind hier wahrscheinlich auf die photochemische Zersetzung des Uranylnitrats zurückzuführen[1]).

h) Einfluss von Gelatine- und Glycerinzusätzen. Schon die Zugabe von sehr kleinen Gelatinemengen zur Lösung verminderte die Luminescenz des Arsentrioxyds beträchtlich; sie wurde bei 0·01% Gelatinezusatz völlig zerstört, während bei 0·0001 und 0·001% noch eine schwache intermittierende Luminescenz entstand, die aber nicht mehr gemessen werden konnte. — Ähnliche Wirkungen wurden durch Zusätze von Glycerin erzielt: Ein Gehalt von 0·006% verminderte die Luminescenz von 0·516 auf 0·286; durch eine Zugabe von 0·15% Glycerin wurde sie völlig ausgelöscht.

Die Triboluminescenz von Saccharin wurde ebenfalls durch kleine Gelatinezusätze zur wässerigen Lösung erheblich vermindert. Da die aus alkoholischer Lösung erhaltenen Kristalle stärker fluores-

[1]) Ganguli und Dhar, Koll. Z. **31**, 16. 1922. Bhatnagar, Mathur und Gupta, Z. Physik **56**, 684. 1929.

cierten als jene, wurden aus zwei solchen Lösungen mit einem Zusatz von 0·1 bzw. 1·7% Glycerin zwei Kristallpräparate hergestellt. Das erste Präparat zeigte im Laufe von 34 Tagen eine stärkere Verminderung der Luminescenz als das zweite (Tabelle 4). Die aus der Lösung mit grösserer Viscosität stammenden Kristalle behalten also ihre Luminescenz längere Zeit.

Tabelle 4.

Prozentgehalt an Glycerin	Anfangs-Intensität	Intensität nach 15 Tagen	Intensität nach 25 Tagen	Intensität nach 34 Tagen
0·1	0·426	0·381	0·346	0·311
1·7	0·419	0·407	0·377	0·352

Die Triboluminescenz von Uranylnitrat wurde durch Zusatz von 0·5% Gelatine ebenfalls stark geschwächt. Da sie aber im Laufe mehrerer Monate keine Intensitätsänderung zeigte, so konnte jener Einfluss nicht näher untersucht werden.

C. Diskussion der Ergebnisse.

Die obigen Ergebnisse lassen erkennen, dass die Triboluminescenz stark von den physikalischen Bedingungen während der Kristallisation abhängt, und zwar bei den drei untersuchten Stoffen von der Temperatur und Viscosität der kristallisierenden Lösung, ferner von der Kristallgrösse. Da sich keinerlei physikalische und chemische Änderungen der luminescierenden Stoffe feststellen liessen, so kann die Lichtemission hier wahrscheinlich nicht auf chemische Umsetzungen zurückgeführt werden; jedoch wird die Möglichkeit von Reaktionen zwischen den Ionen durch jene Beobachtungen nicht völlig ausgeschlossen.

Jede Theorie dieser Triboluminescenz sollte neben anderen Eigenschaften vor allem den Einfluss des Quetschens und der Alterung der Kristalle erklären. Eine solche Erklärung ist möglich, wenn man annimmt, dass die Kristalle bei ihrer Bildung etwas von der gesättigten Lösung einschliessen. Diese eingeschlossene Lösung dürfte höchstwahrscheinlich in einem kolloidalen Zustande sein. Ein derartiges System kann kaum eine grosse Stabilität besitzen. Erst dann, wenn die eingeschlossene Lösung völlig auskristallisiert ist, kann ein stabiler Zustand erreicht sein. Unsere obigen Befunde zeigen klar, dass alle Faktoren, die die Ausscheidung des gelösten Stoffes in den Kristallen (Mikrokristallisation) fördern oder hemmen, auch die Umwandlung der

luminescierenden in die nichtluminescierende Form in gleicher Weise beeinflussen. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass die Lichtemission eng mit jener Mikrokristallisation zusammenhängt.

Wenn diese Erklärung zutrifft, so ist zu erwarten, dass die grösseren Kristalle, da sie grössere Lösungsmengen einschliessen können, eine stärkere Triboluminescenz als die kleineren Kristalle ergeben. Diese Folgerung erscheint durch die experimentellen Daten der Tabelle 2 als voll bestätigt.

Der Einfluss des Lösungsmittels legt ebenfalls die obige Erklärung nahe. Denn die Stabilität eines Systems der beschriebenen Art dürfte mit der Viscosität des Lösungsmittels zunehmen. Tabelle 4 bestätigt dies: je grösser die Viscosität, um so langsamer ändert sich die Luminescenz.

Bei höheren Temperaturen wird die Koagulation beschleunigt. Damit im Einklang steht die Beobachtung, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit der frischen Arsentrioxydkristalle in die nichtluminescierende Form mit steigender Temperatur stark zunimmt (Fig. 1).

Die Bestrahlung der Kristalle scheint dieselbe Wirkung wie die Alterung auszuüben (vgl. Fig. 2). Hiernach wird offenbar der beim Altern stattfindende Vorgang durch Bestrahlung beschleunigt. Aus der bekannten Tatsache, dass jene Strahlen die Koagulation kolloidaler Suspensionen fördern, kann auf eine ähnliche Wirkung im Falle der eingeschlossenen Lösung in den Kristallen geschlossen werden. Dies führt wieder zu der Annahme, dass die Luminescenz der Kristalle mit der Koagulation (Mikrokristallisation) dieser dispersen Phase zusammenhängt.

Lahore (Indien), Chemisches Laboratorium der Universität des Punjab.

Zur klassischen Dissoziationstheorie.

Von

G. Tammann.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 11. 32.)

Die klassische Dissoziationstheorie berücksichtigt nicht die Wechselwirkung zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel, verzichtet daher auf ein Verständnis der Abhängigkeit des Volumens der Lösungen in Abhängigkeit vom Druck und der Temperatur. Eine Reihe von Eigenschaften erklärt sie durch Änderungen der Eigenschaften des gelösten Stoffes bei der Dissoziation, obwohl diese Änderungen nachweislich dem Lösungsmittel und nicht dem gelösten Stoff zuzuschreiben sind.

Im folgenden wird gezeigt werden, dass eine Reihe von Schwierigkeiten, auf welche die klassische Dissoziationstheorie stösst, aus dem Wege geräumt werden, wenn man den Binnendruck der Lösungen berücksichtigt.

Die Dissoziationswärmen der Elektrolyte.

Arrhenius[1]) berechnete aus der Temperaturabhängigkeit der Dissoziationskonstanten die Dissoziationswärme und fand auffallend kleine Dissoziationswärmen zwischen 100 bis 4000 cal pro Mol, ausserdem waren die meisten Dissoziationswärmen negativ, während positive Wärmeabsorptionen zu erwarten gewesen wären. Dieses überraschende Resultat suchte Arrhenius mit der negativen Dissoziationswärme des Ozons zu entschuldigen. Van der Waals[2]) hat zu diesem Resultat Stellung genommen und behauptet, dass Wärmeentwicklungen bei der Dissoziation nur dann möglich wären, wenn zwischen den Dissoziationsprodukten und dem Lösungsmittel starke Anziehungskräfte bestehen, denn sonst wäre es nicht verständlich, wie ein *K*- und ein *Cl*-Atom, beide stark geladen, sich unter Wärmeaufnahme vereinigen sollten. Die Wärmeentwicklung bei der Dissoziation des Ozons darf natürlich als Entschuldigung nicht angeführt werden, van der Waals stellt sogar die Alternative, entweder sind starke Attraktionen zwischen den Ionen und dem Wasser anzunehmen, oder die Dissoziationstheorie ist aufzugeben. Er fährt fort, indem er sagt: „Wir schliessen also, dass Wasser das Atom *K* und das Atom *Cl*, entweder beide oder

[1]) S. Arrhenius, Z. physikal. Ch. 4, 107. 1889. 9, 339. 1892. [2]) J. D. van der Waals, Z. physikal. Ch. 8, 219. 1891.

eines derselben, viel stärker anzieht, als es das Salzmolekül anzieht, oder dass die in Ionen gespaltene Salzmolekel im Medium Wasser mehr potentielle Energie verloren hat, als vor der Spaltung.“

Berücksichtigt man die Änderung des Binnendruckes bei der elektrolytischen Dissoziation, so werden auch die grössten von Arrhenius für die elektrolytischen Dissoziationen abgeleiteten Wärmen von *HF* (−3550) und unterphosphoriger Säure (−4300), positiv; denn bei einer Steigerung des Binnendruckes um 500 bis 1500 Atm. bei der Dissoziation von 1 gMol im Liter wächst bei 35° die Temperatur um 1·8° bis 4·0°, es werden also 1800 bis 4000 cal frei, um welche die Wärmeentwicklung bei der Dissoziation zu gross erscheint.

Mit der Temperatur wachsen die von Arrhenius berechneten, bei der Dissoziation absorbierten Wärmen, und zwar um einen Betrag, welcher der Differenz der Wärmeentwicklungen bei der Druckerhöhung durch die Dissoziation im Wasser bei den entsprechenden Temperaturen im wesentlichen gleich ist.

In der folgenden Tabelle sind die von Arrhenius für 35° und 21·5° berechneten Dissoziationswärmen und ihre Differenzen für Lösungen, welche 1 Mol im Liter enthalten, zusammengestellt:

	Dissoziationswärmen bei 35°	Dissoziationswärmen bei 21·5°	Δ
CH_3COOH	− 383	+ 28	− 411
C_2H_5COOH	− 583	− 128	− 401
C_3H_7COOH	− 554	− 424	− 130
$C_2H_4(COOH)_2$	+ 437	+ 1099	− 662
$CHCl_2COOH$	− 1874	− 1743	− 131
PO_4H_3	− 2023	− 1682	− 341
H_2POOH	− 2593	− 2063	− 530
			− 370 cal

Obwohl die inneren Drucke der betreffenden Lösungen einzeln nicht genauer bekannt sind, so kann doch ein summarischer Vergleich ausgeführt werden.

Die Erhöhungen des Binnendruckes durch die Dissoziation, ΔK, schwanken zwischen 300 und 500 Atm., diesen Druckänderungen entsprechen die Temperaturerhöhungen $\Delta_Q t$ bei 35° und 21·5°. Multipliziert man diese mit den spezifischen Wärmen eines Liters Lösung: 1000 cal, so erhält man die Wärmen, welche durch Steigerung des Binnendruckes entwickelt werden:

ΔK in Atm.	$\Delta_Q t$ bei 35°	$\Delta_Q t$ bei 21·5°	$\Delta \Delta_Q t$	Calorien
500	1·40°	0·87°	0·53	— 530
400	1·13°	0·70°	0·43	— 430
300	0·75°	0·48°	0·27	— 270

Die Änderung der bei der Dissoziation entwickelten Wärmen mit der Temperatur können also auf eine Erhöhung des Binnendruckes durch die Dissoziation zurückgeführt werden. Die wahren Dissoziationswärmen des gelösten Stoffes erhält man erst nach Abzug der durch Änderung des Binnendruckes entwickelten Calorien von den nach Arrhenius berechneten Dissoziationswärmen.

Nimmt man an, dass bei der Dissoziation eines Mols eines einwertigen Elektrolyten im Liter der Binnendruck um 500 Atm. wächst, entnimmt man der Fig. 1 für verschiedene Temperaturen die Temperatursteigerung $\Delta_Q t$ bei adiabatischer Druckerhöhung von 0 auf 500 Atm., und multipliziert sie mit 1000, so erhält man die entsprechenden Wärmemengen in Calorien:

bei $t =$ 0° 10° 20° 30°
100 530 830 1180 cal.

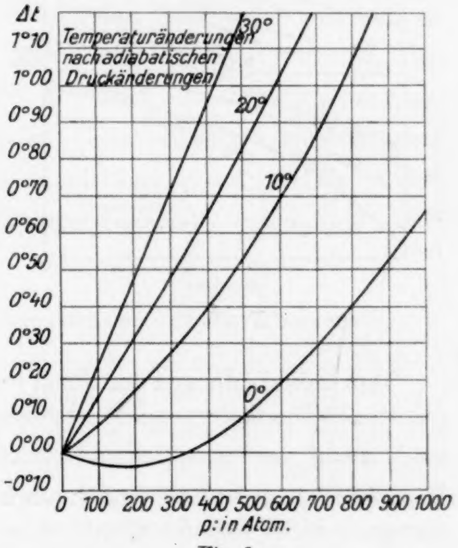


Fig. 1.

In Fig. 2 liegen diese Werte auf der Kurve „berechnet". Ihr parallel verlaufen die aus der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Leitvermögens berechneten Kurven der Dissoziationswärmen von der Temperatur. Die durch liegende Kreuze bezeichneten Dissoziationswärmen rühren von H. v. Euler[1]), die mit Kreisen bezeichneten von Arrhenius[2]) her, und die mit ⊗ bezeichneten sind calorimetrisch bestimmte Dissoziationswärmen, die Wärmetönungen mit entgegengesetzten Vorzeichen beim Zusatz von HCl zu der Lösung des Natronsalzes der betreffenden

[1]) H. v. Euler, Z. physikal. Ch. **21**, 257. 1896. [2]) S. Arrhenius, Z. physikal. Ch. **4**, 105. 1889.

Säuren, bestimmt von H. v. Steinwehr[1]). Zieht man die Ordinaten der berechneten von den der gefundenen Kurven ab, so erhält man Dissoziationswärmen, die innerhalb der Fehlergrenze von der Temperatur unabhängig sind. Die Dissoziationswärmen der Flusssäure, Phosphorsäure und *o*-Toluylsäure bedürfen einer Kontrolle, da sie auch bei Temperaturen in der Nähe des Volumenminimums noch auf negative Dissoziationswärmen weisen.

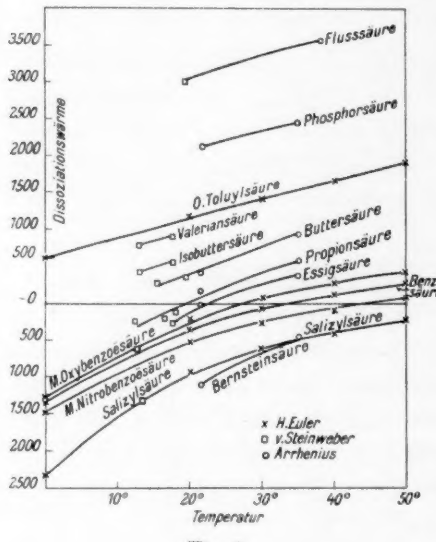


Fig. 2.

Zur vollständigen Dissoziation starker Elektrolyte.

Die Dissoziation der starken Säuren und Basen sowie die der Salze in Abhängigkeit vom Volumen der Lösungen folgt bekanntlich nicht dem Gesetz der Massenwirkung, dem nur die schwachen Säuren und Basen folgen.

Durch die Ladungen der Ionen werden das Leitvermögen und der osmotische Druck vermindert, es müssen also die wahren Dissoziationsgrade $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ und osmotischen Drucke grösser sein als die gefundenen. Dazu kommt, dass die Farben mancher Lösungen von dem Dissoziationsgrad nicht abhängen, und dass die katalytische Wirkung des Wasserstoffions grösser gefunden wird als dem α-Wert der Säure entspricht.

Diesen Erscheinungen[2]), welche für eine grössere Dissoziation sprechen, als sie der Wert $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ ergibt, ist noch eine Tatsache hinzuzufügen, welche besonders überzeugend für die vollständige Dissoziation spricht, und aus der folgt, dass sogar in Lösungen mit 1 Mol pro Liter die Dissoziation fast vollständig ist. Es handelt sich um die Abhängigkeit des Druckeinflusses auf das Leitvermögen in Abhängigkeit von der Konzentration.

1) H. v. Steinwehr, Z. physikal. Ch. **38**, 185. 1901. 2) N. Bjerrum, Z. Elektrochem. **24**, 321. 1918.

Der relative Druckeinfluss auf das Leitvermögen ist gleich der Summe der Einflüsse auf das Volumen, auf die Ionenreibung η_i und auf den Dissoziationsgrad α[1]:

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta v}{v} - \frac{\Delta\eta_i}{\eta_i} + \frac{\Delta\alpha}{\alpha}.$$

Der Einfluss des Druckes auf das Volumen der Lösungen ist unabhängig von der Konzentration, und dasselbe gilt für den auf die Ionenreibung. Mit wachsendem Druck nimmt der Dissoziationsgrad zu, und zwar wächst $\frac{\Delta\alpha}{\alpha}$ mit wachsender Dissoziationskonstante stark an und ebenso mit wachsender Konzentration. Für schwache Säuren und Basen einerseits und starke Säuren und Salze andererseits ändert sich $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ in ganz verschiedener Weise mit der Konzentration. Bei schwachen Elektrolyten wächst $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ mit der Konzentration schnell auf einen hohen Wert an, bei starken ist $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ unabhängig von der Konzentration, und zwar von 0·001 bis mindestens 1 Mol pro Liter. Das Glied $\frac{\Delta\alpha}{\alpha}$ ist also bei starken Elektrolyten Null, woraus folgt, dass hier $\alpha = 1$ ist.

Die Änderung der Neutralisationswärme mit der Temperatur.

Nach der klassischen Dissoziationstheorie sollte die Neutralisationswärme starker Basen mit starken Säuren unabhängig von der Temperatur sein. Denn der Vorgang der Neutralisation besteht nur in der Bildung von H_2O aus $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen, und da sich die mittleren Abstände derselben in den Lösungen zwischen 0° und 30° nicht merklich ändern, so sollten auch bei 0° und 30° die inneren Arbeiten bei der Neutralisation dieselben sein. In Wirklichkeit nimmt aber die Neutralisationswärme mit wachsender Temperatur sehr erheblich ab. Sie ist bei 30° um etwa 1500 cal kleiner als bei 0°.

Die klassische Dissoziationstheorie hat hierfür keine Erklärung, da sie Zustandsänderungen des Lösungsmittels nicht berücksichtigt, sondern sich nur mit den gelösten Stoffen beschäftigt. Berücksichtigt man aber die Zustandsänderungen des Lösungsmittels, so ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit der Neutralisationswärmen, welche der wirklichen entspricht.

---

[1]) G. Tammann und A. Rohmann, Z. anorg. Ch. **183**, 1. 1929. G. Tammann und W. Tofaute, Z. anorg. Ch. **182**, 355. 1929.

Wir nehmen an, dass die starken Säuren und Basen sowie die aus ihnen entstandenen Salze vollständig in Ionen gespalten sind, und dass die Bildungswärme des Wassers aus seinen Ionen unabhängig von der Temperatur ist.

Bei der Neutralisation sinken die Binnendrucke der Säure- und Baselösungen auf den der Salzlösung, diesem adiabatischen Prozess entspricht bei 30° eine viel stärkere Abkühlung der Salzlösung als bei 0°, was einer Abnahme der Neutralisationswärme mit wachsender Temperatur entspricht.

Zur Berechnung dieser Temperaturänderungen $\Delta_Q t$ ist wie folgt zu verfahren:

$$\Delta_Q t = \int_{\Delta K_1}^{\Delta K_2} \frac{T}{\varepsilon c_{\Delta K}} \cdot \frac{d_{\Delta K} v}{dT} dK,$$

wo $c_{\Delta K}$ die spezifische Wärme der Lösung, ε das mechanische Wärmeäquivalent, ΔK_1 und ΔK_2 angeben, um wieviel der innere Druck der Lösung grösser ist als der des Lösungsmittels. Änderungen der äusseren Drucke p sind in ihrer Wirkung äquivalent denen des Binnendruckes K.

Aus den für Wasser durch Amagat gemessenen $\frac{d_p v}{dT}$-Werten können für Temperaturen von 0° bis 30° Gleichungen[1]) für $\Delta_Q t$ von der Form:

$$\Delta_Q t = a \cdot p + b \cdot p^2 - c p^3$$

abgeleitet werden, die in Fig. 1 graphisch wiedergegeben sind.

Sinkt in einer Lösung, deren Binnendruck um $\Delta K_1 = 700$ Atm. grösser ist als der des Wassers, auf $\Delta K_2 = 500$ Atm., so sinkt bei 0° ihre Temperatur von 0·300° auf 0·100°, also um 0·200°, wie aus Fig. 1 zu entnehmen ist.

Bei der Neutralisation sinken die inneren Drucke der Säurelösung $K + \Delta K_A$ und die der Baselösung $K + \Delta K_B$ auf den der Salzlösung $K + \Delta K_S$. Die diesen adiabatisch verlaufenden Druckänderungen entsprechenden Änderungen der Temperatur beider Lösungen

$$[\Delta_Q t_{\Delta K_A} - \Delta_Q t_{\Delta K_S}] \quad \text{und} \quad [\Delta_Q t_{\Delta K_B} - \Delta_Q t_{\Delta K_S}]$$

können der Fig. 1 entnommen werden. In der Tabelle sind die Einzelwerte dieser Differenzen mit $\Delta_Q t$ bezeichnet, und aus der Horizontalreihe ist zu entnehmen, ob sie sich auf die Säure A, die Base B oder

[1]) Diese Gleichungen sind für verschiedene Temperaturen zu finden: G. Tammann, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, S. 133, Leipzig 1907.

das Salz S beziehen. Unter $[\Delta]$ sind jene Differenzen und ihre Mittel angegeben. Diese Mittel, multipliziert mit dem Produkt des Gewichts G beider Lösungen und der spezifischen Wärme der Salzlösung C_S sind gleich der inneren Arbeit A:

$$A = C_S \cdot G \cdot \frac{1}{2}\,[\Delta_Q t_{\Delta K_A} - \Delta_Q t_{\Delta K_S} + \Delta_Q t_{\Delta K_B} - \Delta_Q t_{\Delta K_S}] = C_S \cdot G \cdot \frac{1}{2}\,\Delta .$$

Dieser Ausdruck ist für die Temperaturen t_1 und t_2 zu bilden, ihre Differenz gibt die Änderung der inneren Arbeit mit der Temperatur.

	ΔK	30° C $\Delta_Q t$	30° C $[\Delta]$	0° C $\Delta_Q t$	0° C $[\Delta]$	C_S	G	$A_{30} - A_0$
0·5 HCl	163	− 0·37	− 0·04	+ 0·03	+ 0·005			
0·5 $NaOH$	424	− 1·00	− 0·67	− 0·04	− 0·065	0·990	4036	1420 cal
0·25 $NaCl$	143	− 0·33		+ 0·025				
		$^1/_2\,\Delta = -$ 0·355			− 0·030			
0·25 HCl	82	− 0·18	− 0·04	− 0·030	0·00			
0·25 $NaOH$	212	− 0·49	− 0·35	− 0·03	0·00	0·995	8032	1560 cal
0·125 $NaCl$	72	− 0·14		− 0·03				
		$^1/_2\,\Delta = -$ 0·195			0·00			
0·25 HCl	82	− 0·19	− 0·06	− 0·030	− 0·010			
0·25 KOH	183	− 0·42	− 0·29	− 0·035	− 0·015	0·995	8032	1496 cal
0·125 KCl	56	− 0·13		− 0·020				
		$^1/_2\,\Delta = -$ 0·175			− 0·012			
0·25 HNO_3	170	− 0·40	− 0·15	− 0·030	− 0·000			
0·25 $NaOH$	212	− 0·49	− 0·24	− 0·025	+ 0·005	0·995	8032	1594 cal
0·125 $NaNO_3$	112	− 0·25		− 0·030				
		$^1/_2\,\Delta = -$ 0·195			+ 0·002			
0·25 HNO_3	170	− 0·40	− 0·175	+ 0·030	+ 0·005			
0·25 KOH	183	− 0·42	− 0·195	+ 0·030	+ 0·005	0·995	8032	1520 cal
0·125 KNO_3	100	− 0·225		+ 0·025				
		$^1/_2\,\Delta = -$ 0·185			+ 0·005			

In der folgenden Tabelle sind die Neutralisationswärmen Q bei 0° und 30° angegeben. A. Wörmann[1]) hat einen Teil derselben bei 0° und die meisten Werte bei 6°, 18° und 32° bestimmt. Da die Abnahme der Neutralisationswärme mit wachsender Temperatur eine lineare ist, rund 50 cal pro Grad, so konnten aus den Neutralisationswärmen Wörmanns die für 0° und 30° extrapoliert werden:

[1]) A. Wörmann, Ann. Physik 18, 775. 1905.

		Q	$Q_0 - Q_{30}$	$A_0 - A_{30}$	Δ
0·5 HCl + 0·5 $NaOH$	0° 30°	14625 13094	1531	1420	+ 111 cal
0·25 HCl + 0·25 $NaOH$	0° 30°	14580 13078	1502	1560	— 42 cal
0·25 HCl + 0·25 KOH	0° 30°	14707 13260	1447	1496	— 31 cal
0·25 HNO_3 + 0·5 $NaOH$	0° 30°	14635 13002	1633	1594	+ 39 cal
0·25 HNO_3 + 0·5 KOH	0° 30°	14760 13205	1555	1520	+ 35 cal

Innerhalb der Fehlergrenzen ist die Differenz der inneren Arbeiten A bei 0° und 30° gleich den Differenzen der Neutralisationswärmen Q bei denselben Temperaturen.

Die Abnahme der Neutralisationswärmen mit wachsender Temperatur ist auf die Zustandsänderungen des Wassers zurückzuführen. Für die Neutralisationswärmen in anderen Lösungsmitteln ist eine geringere Zunahme der Neutralisationswärmen mit der Temperatur zu erwarten, die in ganz analoger Weise berechnet werden kann.

Die Dissoziationswärme des Wassers ist als Ionenreaktion unabhängig von der Temperatur.

Die Neutralisationswärme in Abhängigkeit von der Natur der Säure und Base.

Auch die Neutralisationswärmen starker Säuren und Basen sind voneinander verschieden. Die klassische Theorie der elektrolytischen Dissoziation hat diese allerdings kleinen Unterschiede nicht weiter beachtet, weil aus den Messungen von J. Thomsen eine Regelmässigkeit der Differenzen für die Bildung der Kalium- und Natriumsalze der Salzsäure und der Salpetersäure nicht hervortrat. Erst durch die Arbeit von A. Wörmann wurde festgestellt, dass die Neutralisationswärmen von $NaOH$ und KOH mit HCl und HNO_3 verschieden sind.

Vom Standpunkt der Annahme, dass die starken Elektrolyte vollständig dissoziiert sind, gewinnen diese Unterschiede an Bedeutung, da sie gegen die Annahme vollständiger Dissoziation zu sprechen scheinen.

In der folgenden Tabelle sind die Messungen der Neutralisationswärme von A. Wörmann zusammengestellt. Der Salzgehalt in den bei der Neutralisation entstandenen Lösungen ist in Mol pro Liter bei 18° angegeben.

		KCl	$NaCl$	Δ				KNO_3	$NaNO_3$	Δ	
0°	1/8	14707	14580	127		—	—	—	—	—	
	1/20	14709	14604	105			—	—	—	—	
6°	1/8	14473	14352	121		6°	1/8	14472	14399	73	
	3/32	14463	14359	104			3/32	14402	14345	57	
	1/16	14448	14331	117			1/16	14405	14324	81	
18°	1/8	13937	13714	223		18°	1/8	13912	13708	223	
	1/16	13957	13693	264			1/16	13864	13695	169	
	1/40	13887	13631	256			1/40	13838	13686	152	
32°	1/8	13155	12974	181		32°	1/8	13103	12928	175	163
·	1/16	13171	12922	249	203		3/32	13087	12935	152	
	1/40	13160	12980	180							

Die Neutralisationswärme der Kaliumsalze ist also grösser als die der entsprechenden Natriumsalze. Dieses Resultat wird auch von der Binnendrucktheorie gefordert. Denn, wenn die an der Neutralisation beteiligten Stoffe vollständig dissoziiert sind, so ist die zutage tretende Neutralisationswärme gleich der Bildungswärme des H_2O aus $H^{\cdot}$- und OH'-Ionen plus der durch die Änderungen der inneren Drucke bedingten inneren Arbeit, diese aber hat für die Neutralisation von $NaOH$ einen grösseren negativen Wert als für die von KOH, woraus für KOH grössere Neutralisationswärmen als für $NaOH$ folgen.

Entnimmt man der Tabelle S. 23 für 30° die berechneten $\frac{1}{2}\,\Delta$-Werte für 0·125 Mol $NaCl = 0{\cdot}195°$ und 0·125 Mol $KCl = 0{\cdot}175°$, so ist ihre Differenz 0·020°, multipliziert mit 8000 ergibt sich 160 cal für die Differenz der Neutralisationswärme des KOH und $NaOH$ mit HCl, während bei 32° diese Differenz zu 203 cal gefunden wurde. Für die Neutralisationswärmen mit HNO_3 ergeben sich die $\frac{1}{2}\,\Delta$-Werte für 0·125 Mol $NaNO_3 = 0{\cdot}195°$ und für $KNO_3 = 0{\cdot}185°$, woraus folgt: $8000 \cdot 0{\cdot}010 = 80$ cal, während bei 32° diese Differenz zu 160 cal gefunden wurde. A. Wörmann schätzte die mittleren Fehler seiner Bestimmungen zu 40 cal und die grössten zu 80 cal. Die Differenzen der berechneten und gefundenen Werte reichen also bis an den grösstmöglichen Fehler.

Die Zunahme der inneren Neutralisationsarbeit bei abnehmender Konzentration der Säure- und Baselösung kann in analoger Weise berechnet werden. Bei 20° und erst recht bei 30° wachsen die $\Delta_Q t_{\Delta K}$-Werte linear mit ΔK, daher müssen die ΔK-Werte für verschieden konzentrierte Lösungen genau bekannt sein, sollen nicht ihre Fehler

von überwiegendem Einfluss werden. Dagegen werden bei 0° für die inneren Neutralisationsarbeiten diese Fehler von geringerem Einfluss sein, denn für ΔK-Werte von 0 bis 400 Atm. sind die $\Delta_Q t$-Werte verschwindend klein, wachsen aber dann schnell an.

Die Volumenänderungen bei der Neutralisation der Lösungen von Säuren und Basen.

a) Die Volumenänderungen und die Änderungen der Binnendrucke.

Bei der Neutralisation der Lösung einer Base mit der einer Säure treten erhebliche Dilatationen ein. Woraus man geschlossen hat, dass die Summe der Volumen der Ionen des Wassers viel kleiner ist als das Volumen des Wassers. Dabei hat man aber nicht beachtet, dass die Volumenvergrösserung bei der Neutralisation von 1 Mol $NaOH$ mit 1 Mol HNO_3 in 0·01 norm. Lösungen 22 cm³ beträgt, also grösser ist als das Volumen des Wassers (18 cm³), die Ionen des Wassers also ein negatives Volumen haben würden.

Die Annahme, dass das Volumen des Wassers sich bei der Lösung eines Salzes nicht ändert, die so häufig der Berechnung der Molekularvolumen der Salze und ihrer Ionen zugrunde gelegt wird, ist sicher unrichtig, und daher sind auch die betreffenden Schlüsse auf die Volumen der Ionen verfehlt, worauf besonders eindringlich die Erfahrung weist, dass die Volumenverkleinerung bei der Auflösung von Na_2CO_3 und $MgSO_4$[1]) in viel Wasser grösser ist, als das Volumen des sich lösenden Salzes.

Das Volumen des Wassers muss sich also bei der Auflösung besonders von Salzen ändern. Bei der Auflösung eines Stoffes in Wasser tritt ausser den Volumenänderungen, bedingt durch die der Binnendrucke, noch eine Volumenvergrösserung ein, die auch eintritt bei der Mischung komprimierter Gase unter gleichen äusseren Drucken. Gerade hierdurch wird erst recht die Bedeutung der errechneten Ionenvolumen ganz unübersichtlich.

Die Berechnung der Volumenänderungen bei der Neutralisation auf Grund der Änderungen der Binnendrucke ergibt, dass die Summe der Volumen der beiden Ionen des Wassers gleich dem Volumen des Wassers ist, da innerhalb der Fehlergrenzen die Volumenänderung bei der Neutralisation auf Änderungen der Binnendrucke zurückgeführt werden kann[2]).

[1]) Kohlrausch und Hallwachs, Wied. Ann. **53**, 38. 1894. [2]) G. Tammann, Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, S. 104.

Bei der Neutralisation sinken die Binnendrucke der Lösungen der Säure $K + \Delta K_A$ und der Base $K + \Delta K_B$ auf den des Salzes $K + \Delta K_S$. Multipliziert man diese Druckänderungen mit der Kompressibilität des Wassers μ, so erhält man für 1000 cm³ Salzlösung:

$$\Delta v = \mu \left[\frac{\Delta K_A + \Delta K_B}{2} - \Delta K_S \right] \cdot 10^{-4}.$$

Wenn der Klammerausdruck unabhängig von der Temperatur ist, so muss die Volumenänderung bei der Neutralisation von der Temperatur so abhängen wie die Kompressibilität des Wassers. Diese Forderung wird im folgenden geprüft werden.

b) Die Volumenänderungen bei der Neutralisation in Abhängigkeit von der Temperatur und Konzentration.

Von Ida Freund[1]) sind für einige Lösungen von Basen, Säuren und Salzen die Volumina in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 0° und 100° bestimmt worden. Sie brachte ihr Dilatometer in ein grosses Wasserbad und nicht, wie G. Landesen, in Dampfbäder. Daher sind die Fehler ihrer Bestimmungen recht erheblich. Die beste Prüfung für die Isobaren von Lösungen besteht in einem Vergleich derselben mit denen des Wassers unter verschiedenen Drucken, bestimmt von Amagat[2]). Zur Durchführung dieses Vergleichs müssen die Volumina der Lösungen verschiedener Konzentrationen auf ihr Volumen bei 0° = 1·00000 reduziert und mit den ebenso reduzierten Volumina der Isobaren von Amagat verglichen werden.

Die von I. Freund tabellierten spezifischen Volumina wurden durch das Volumen der betreffenden Lösung bei 0° dividiert, die so erhaltenen Werte in Abhängigkeit von der Temperatur graphisch dargestellt und für eine Reihe von Temperaturen, die um je 10° wachsen, die betreffenden reduzierten Volumina interpoliert. Bei den Lösungen mit $n = \frac{1}{8}$ (n = Anzahl Mol in 1000 g Lösung) fallen die reduzierten Volumina fast immer auch bei Temperaturen unter 30° unter die Isobaren des Wassers für 1 Atm., und zwar wächst die Differenz beider Isobaren mit der Temperatur in der Regel recht erheblich an. Wenn diese Isobaren richtig bestimmt wären, so müssten sie mit einer Isobare des Wassers höheren Druckes übereinstimmen, also oberhalb der Isobare des Wasers für 1 Atm. verlaufen, wie das bei den Isobaren aller anderen Beobachter, deren Beobachtungen sich auf das Temperatur-

[1]) Ida Freund, Z. physikal. Ch. **66**, 555. 1909. [2]) Amagat, Ann. Chim. (6) **29**, 505. 1893.

intervall 0° bis 30° erstrecken, in der Tat zutrifft. Für die Lösungen mit $n = \frac{1}{4}$ und $n = \frac{1}{2}$ liegen die Isobaren bei Temperaturen unter etwa 40° noch über der des Wassers für 1 Atm. Bei höheren Temperaturen liegen sie häufig unter ihr.

Vergleicht man die Bestimmungen von I. Freund für Lösungen von KCl, die auch von G. Landesen zwischen 0° und 80° bestimmt sind[1]), so findet man, dass die Koinzidenzdrucke K' bei Landesen durchweg sehr erheblich grösser sind, als die der Isobaren von I. Freund. Bei Landesen nehmen ausserdem die Koinzidenzdrucke mit wachsender Temperatur zu, während sie bei I. Freund mit wachsender Temperatur abnehmen. Dagegen sind die Koinzidenzdrucke der reduzierten Isobaren von I. Freund für die Lösungen von $NaOH$ und KOH viel grösser als die von Hasselblatt und Forch bestimmten.

Die Volumenfehler von I. Freund sind bei Lösungen unter 1 norm. im Mittel 0·0005 bis 0·0010, und bei konzentrierteren Lösungen noch erheblich grösser, wie sich aus dem Vergleich ihrer Koinzidenzdrucke mit denen anderer Beobachter ergibt. Dementsprechend kann die Volumenänderung bei der Neutralisation von 1000 g Säurelösung mit 1000 g Baselösung bis zu 2 cm³ oder 10 % der Volumenänderung fehlerhaft sein. Übersieht man die graphische Darstellung der Volumenänderung bei der Neutralisation (Kurve 7 bis 10) bei I. Freund, so findet man viel kleinere Abweichungen der einzelnen Bestimmungen vom Verlauf der Kurven, Abweichungen, die höchstens 0·5 cm³ betragen. Dieser Gegensatz ist darauf zurückzuführen, dass die von I. Freund bestimmten Volumina der Lösungen von $NaOH$ und KOH im allgemeinen viel zu klein, während die der Säuren und Salze zu gross ausgefallen sind. Dadurch ist eine Kompensation der Fehler der Volumenänderung bei der Neutralisation, den Δv-Werten, eingetreten.

Obwohl zugegeben werden muss, dass die Volumenänderungen bei der Neutralisation in Abhängigkeit von der Temperatur von I. Freund nicht so sicher bestimmt worden sind, wie es wünschenswert wäre, so ergibt sich doch zwischen der Abhängigkeit der Volumenänderung bei der Neutralisation von der Temperatur und der Kompressibilität des Wassers der zu erwartende Parallelismus.

Wenn die Differenz des Mittels der inneren Drucke der Säure- und Basenlösung minus dem inneren Druck der Salzlösung unabhängig von der Temperatur ist, so muss die Volumenänderung bei der Neu-

[1]) Vgl. G. Tammann, Innere Kräfte und Eigenschaften der Lösungen, S. 58. 1907.

tralisation Δv sich in derselben Weise mit der Temperatur ändern wie die mittlere Kompressibilität des Wassers. Abweichungen von dieser Regel können dadurch bedingt werden, dass die ΔK-Werte sich mit der Temperatur ändern. Wenn man diese berücksichtigen will, so ist hierbei so zu verfahren, wie früher angegeben ist. Da aber die Messungen von I. FREUND, wie wir sahen, ziemlich fehlerhaft sind, so kann es sich im folgenden nicht um eine genaue Prüfung handeln, sondern nur darum, ob die beiden zu vergleichenden Grössen in Abhängigkeit von der Temperatur im allgemeinen die gleiche Abhängigkeit zeigen.

Die mittlere Kompressibilität des Wassers hängt nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Druck ab.

Die mittleren Kompressibilitäten des Wassers bei 20° sind für die Druckintervalle, innerhalb derer sich die inneren Drucke bei der Neutralisation ändern, in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

NaCl.

n	Druck-intervall	μ 20°	$\frac{\Delta v}{\mu}$ 20°	$\left(\frac{\Delta K_A + \Delta K_B}{2}\right) - \Delta K_S$	Δv
0·25	100 — 200	$442 \cdot 10^{-7}$	82	$\frac{350+160}{2} - 138 = 117$	5·17
0·50	200 — 300	$434 \cdot 10^{-7}$	225	$\frac{700+310}{2} - 280 = 225$	9·78
1·0	300 — 400	$424 \cdot 10^{-7}$	425	$\frac{1370+640}{2} - 580 = 425$	17·60
2·0	800 — 900	$373 \cdot 10^{-7}$	756	$\frac{2665-1305}{2} - 1160 = 825$	30·78

Nach der Formel S. 27 sollten die unter $\frac{\Delta v}{\mu}$ und $\left(\frac{\Delta K_A + \Delta K_B}{2} - \Delta K_S\right)$ tabellierten Drucke einander gleich sein, was auch zutrifft.

Nimmt man an, dass der letzte Ausdruck unabhängig von der Temperatur ist, so ergeben sich für die verschiedenen Konzentrationen der zu neutralisierenden Lösungen (n von 0·25 bis 2) die Volumenänderungen bei der Neutralisation in Abhängigkeit von der Temperatur, deren Werte in Fig. 3 durch Kreise kenntlich gemacht sind, während die von I. FREUND gefundenen Volumenänderungen durch liegende Kreuze bezeichnet sind.

Die gefundenen Volumenänderungen haben ein Minimum zwischen 40° und 50°, welches sich für die konzentrierteste Lösung (2 norm.) zu tieferen Temperaturen (30° bis 40°) hin verschiebt, während die Kompressibilitäten des Wassers nach AMAGAT ein Minimum zwischen

50° und 60° haben, dessen Lage sich mit wachsendem Druck kaum ändert. Für die berechneten Volumenänderungen gilt dasselbe, da sie die Produkte der μ-Werte mit einer konstanten Druckdifferenz sind.

Mit zunehmendem äusserem Druck werden die Kurven der mittleren Kompressibilitäten des Wassers flacher, und dasselbe trifft auch, wie aus der Fig. 3 zu ersehen ist, für die Δv-Werte von I. Freund zu. Man darf also sagen, dass die Volumenänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur im wesentlichen die Abhängigkeit der Kompressibilitäten des Wassers von der Temperatur zeigen, und dass auch die

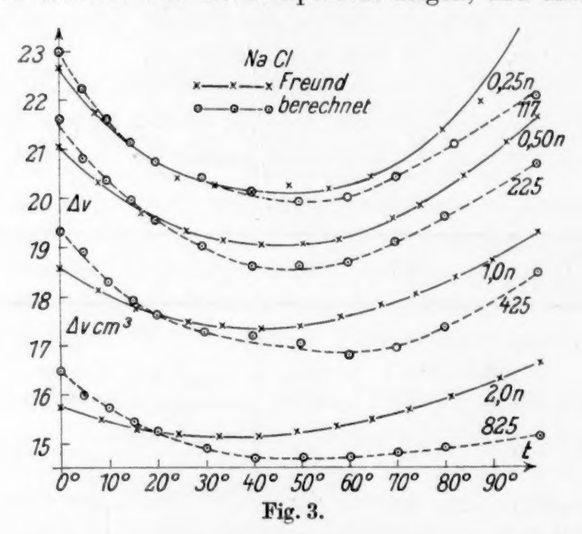


Fig. 3.

Abhängigkeit der Kompressibilitäten des Wassers vom Druck in der Abhängigkeit der Volumenänderung bei der Neutralisation von der Konzentration der Lösungen sich widerspiegelt.

c) Die Abhängigkeit der Volumenänderungen bei der Neutralisation von der Natur der Säure und Base.

Bei der Neutralisation von 1 Mol pro Liter einwertiger starker Säuren und Basen bei 20° schwanken die Volumenvergrösserungen um 20 cm³, und die von schwachen Säuren mit starken Basen um 10 cm³.

Bei der Neutralisation vollständig dissoziierter Säuren und Basen sinkt der Binnendruck um einen Betrag, der die Volumenvergrösserung 20 cm³ hervorbringt, bei der Neutralisation schwacher Säuren, mit Dissoziationsgraden von 3 bis 0·1%, wird diese Volumenvergrösserung um die Volumenverkleinerung bei der Dissoziation der schwachen Säure, infolge des anwachsenden Binnendruckes, rund 10 cm³ pro 1 Mol

im Liter, auf 10 cm³ verkleinert. Bei noch schwächeren Säuren sinkt die Volumenvergrösserung infolge der Hydrolyse noch weiter ab.

Der Vorgang der Neutralisation des NH_3 und der seiner Derivate ist ein ganz anderer als der der Neutralisation unter Wasserbildung[1]). Bei der Neutralisation des NH_3 bildet sich aus NH_3 und $H^\cdot$ das $NH_4^\cdot$. Da die Werte

$$\frac{1}{2}(\Delta K_{HCl} + \Delta K_{NH_3}) = \frac{1}{2}(163 + 75) = 119 \text{ Atm.}$$

und

$$\Delta K_{NH_4Cl} = 112 \text{ Atm.}$$

voneinander wenig unterschieden sind, so sollte die Ausdehnung bei der Neutralisation von 1 Mol HCl und 1 Mol NH_3 in je 1 Liter Wasser bei 25° 0·6 cm³ betragen. In Wirklichkeit tritt aber eine Volumenverkleinerung von −6·7 cm³ auf. Die Summe der wahren Volumen von NH_3 und $H^\cdot$ bei der Bildung von $NH_4^\cdot$ nimmt also um 7·3 cm³ ab.

Bei der Neutralisation von NH_3 mit Essigsäure kommt zu der Kontraktion bei der Bildung der NH_4Cl-Lösung noch die bei der Dissoziation der Essigsäure von 10 cm³ hinzu, die gesamte Volumenänderung wird also −16·7 cm³, während −16·5 cm³ gefunden wurden.

Die Volumenänderung von −7 cm³ gilt für die Neutralisation aller starken und die von −16·7 cm³ für die der schwachen Säuren. Bei ganz schwachen Säuren sinkt die Kontraktion infolge der Hydrolyse ab.

Während sich das Volumen der Moleküle bei der Dissoziation des Wassers und der in ihm gelösten Säuren, Basen und Salze nicht ändert, tritt bei der Bildung des NH_4 eine erhebliche Kontraktion um 7·3 cm³ ein.

d) Die Avidität von Säuren und Basen.

Mischt man beliebige Volumen der Lösungen zweier Säuren, so ändert sich ihr Dissoziationszustand, und daher weicht das elektrische Leitvermögen der Mischung von dem nach der Mischungsregel berechneten ab. Wenn aber die Konzentration der Wasserstoffionen in beiden Lösungen dieselbe ist, so ist das nicht der Fall, da dann die Dissoziation beider Säuren sich nicht ändert. Die Konzentrationen beider isohydrischer Säurelösungen können sehr verschieden sein.

Mischt man beliebige Volumen der Lösungen zweier Stoffe, die miteinander nicht reagieren, so treten wenn auch geringe Wärmetönungen und Volumenänderungen auf, die aber bei bestimmten Konzentrationen beider Lösungen verschwinden, solche Lösungen hat man korrespondierende genannt. Die Bedingung der Korrespondenz ist die Gleichheit ihrer Binnendrucke.

[1]) E. Ruppin, Z. physikal. Ch. 14, 467. 1894.

Die Bedingungen der Isohydrie und der Korrespondenz sind also ganz verschieden, und daher sind auch die Konzentrationen isohydrischer und korrespondierender Lösungen im allgemeinen verschieden, insbesondere bei starken und schwachen Säuren oder Basen, und daher werden beim Mischen isohydrischer Lösungen doch noch Wärmetönungen und Volumenänderungen auftreten, eine strenge Korrespondenz ist bei ihnen nicht möglich.

I. Thomson und W. Ostwald haben diejenigen Volumen äquivalenter Lösungen von Salzen und Säuren aufgesucht, bei deren Vermischung eine Wärmetönung oder Volumenänderung nicht auftritt. Man nahm an, dass beim Vermischen dieser Lösungen keine Reaktion eintritt. Ganz richtig ist das nicht, da, wenn auch die Bedingung der Korrespondenz erfüllt ist, die der Isohydrie nicht erfüllt ist. Würde man umgekehrt die isohydrischen Konzentrationen jener vier Elektrolytlösungen aufsuchen und ihre entsprechenden Volumen mischen, so würden doch noch geringe Wärmetönungen und Volumenänderungen auftreten, da die Binnendrucke der isohydrischen Lösungen nicht einander gleich sind.

Zusammenfassung.

1. Bei Berücksichtigung der inneren Arbeit, welche durch Änderung des Binnendruckes bei der Dissoziation bedingt wird, wird bei der Dissoziation Wärme absorbiert.

2. Der Einfluss des Druckes auf das Leitvermögen von Salzen und starken Säuren weist auf die vollständige Dissoziation derselben.

3. Die Neutralisationswärmen nehmen mit wachsender Temperatur ab, weil die innere Arbeit mit der Temperatur zunimmt. Zieht man die innere Arbeit von der Neutralisationswärme ab, so ergibt sich eine von der Temperatur unabhängige Dissoziationswärme des Wassers.

4. Die Volumenänderungen bei der Neutralisation starker Basen sind auf Änderungen des Binnendruckes zurückzuführen, nicht auf Volumenänderung bei der Bildung von Wasser aus seinen Ionen. Ihre Abhängigkeit von der Temperatur entspricht der der Kompressibilität des Wassers. Bei der Neutralisation von NH_3 tritt eine erhebliche Kontraktion bei der Bildung des Ammoniumions ein.

5. Isohydrische und korrespondierende Lösungen haben verschiedene Konzentrationen, daher treten beim Mischen isohydrischer Lösungen noch geringe Wärmetönungen und Volumenänderungen auf.

Das Reaktionsvermögen der Marcaptidogruppe. II.

Von

Nils Hellström.

(Eingegangen am 7. 11. 32.)

Die in der vorigen Mitteilung geplante und begonnene Arbeit über das Reaktionsvermögen der Mercaptidogruppe wird fortgesetzt, indem über die Reaktionen der Thioglykolsäure mit den Halogenessigsäuren und ihren Amiden in neutralen und sauren Lösungen berichtet wird.

I. Einleitung.

Als Fortsetzung der in der vorigen Mitteilung[1]) beschriebenen Versuche über das Reaktionsvermögen des Mercaptidoions wurde die Einwirkung der Halogenessigsäuren und ihrer Amide auf die Sulfhydrylgruppe der Thioglykolsäure studiert. Wenn vorläufig von der Dissoziation der Carboxyle abgesehen wird, hat man hierbei in erster Linie mit einer Sulfidbildung gemäss dem Schema:

$$HOCOCH_2 \cdot SH + \mathrm{Hal.}\, CH_2COOH = HOCOCH_2 \cdot S \cdot CH_2COOH + H \cdot \mathrm{Hal.} \qquad \text{(I)}$$

$$(a-x)_J \qquad b-(x)_{OH} \qquad (x)_J = (x)_{OH} \qquad (x)_J = (x)_{OH}$$

bzw.

$$a - x_I - 2x_{II} \qquad b - x_I - x_{II} \qquad x_I \qquad x_I + x_{II}$$

zu rechnen. Die Umsetzung sollte also dem bimolekularen Zeitgesetz folgen, und für jedes verbrauchte Thioglykolsäuremolekül sollte folglich ein Molekül Halogenwasserstoff entstehen. Die jodometrisch bestimmte Abnahme der Thioglykolsäurekonzentration $(x)_J$ sollte daher mit dem alkalimetrisch bestimmten Zuwachs der Säurekonzentration $(x)_{OH}$ übereinstimmen, also:

$$\frac{d(x)_J}{dt} = C_J''[(a-x)_J][b-(x)_J] = \frac{d(x)_{OH}}{dt} = C_{OH}''[a-(x)_{OH}][b-(x)_{OH}]. \qquad (1)$$

Wo das Verhältnis $\frac{x_J}{x_{OH}} = k$ bestimmt werden konnte, nämlich bei den Brom- und Jodverbindungen, war dieses Verhältnis bei den Bromverbindungen annähernd gleich 1, bei den Jodverbindungen aber grösser als 1 und konnte sogar fast gleich 2 werden. In solchen extremen Fällen entsprach der Reaktionsverlauf annähernd den Gleichungen:

$$\frac{d(x)_J}{dt} = C_J'''[(a-x)_J][2\,b-(x)_J], \qquad (2\,a)$$

bzw.

$$\frac{d(x)_{OH}}{dt} = C_{OH}'''[a-2\,(x)_{OH}][b-(x)_{OH}] \qquad (2\,b)$$

---

[1]) Z. physikal. Ch. (A) 157, 242. 1931.

und als stoffliche Formulierung des diesen Gleichungen entsprechenden Vorgangs erscheint die folgende naheliegend:

$$HOCOCH_2 \cdot SH + J \cdot CH_2COOH = HOCOCH_2 \cdot S \cdot J + CH_3COOH \quad \text{(IIa)}$$
(langsam, geschwindigkeitsbestimmend)

$$HOCOCH_2 \cdot SH + J \cdot S \cdot CH_2COOH = HOCOCH_2 \cdot S \cdot S \cdot CH_2COOH + HJ \quad \text{(IIb)}$$
(schnell)

oder bruttomässig:

$$2\, HOCOCH_2 \cdot SH + J \cdot CH_2COOH = (HOCOCH_2S)_2 + CH_3COOH + HJ. \quad \text{(II)}$$
$$(a - x)_J \qquad b - (x)_{OH} \qquad {}^1/_2\,(x)_J = (x)_{OH} \qquad (x)_{OH} \qquad (x)_{OH}$$
bzw.
$$a - x_I - 2x_{II} \qquad b - x_I - x_{II} \qquad x_{II} \qquad x_{II} \qquad x_I + x_{II}$$

Im allgemeinen dürfte man daher mit zwei simultanen Reaktionsvorgängen rechnen müssen, welche zusammen die Gleichung:

$$\frac{d(x_I + x_{II})}{dt} = \frac{d(x)_{OH}}{dt} = (C''_{OH} + C'''_{OH})(a - x_I - 2x_{II})(b - x_I - x_{II}) \quad (3)$$

geben. Da $\frac{x_I + 2x_{II}}{x_I + x_{II}} = \frac{(x)_J}{(x)_{OH}} = k$[1]) ist, und wenn $C''_{OH'} + C'''_{OH'} = C^k_{OH}$ gesetzt wird, erhält man hieraus:

$$C^k_{OH} = \frac{1}{(bk - a)t} \ln \frac{[b - (x)_{OH}]}{[a - k(x)_{OH}]} \cdot \frac{a}{b} \quad (4)$$

und

$$C''_{OH} = (2 - k)\, C^k_{OH} \quad (5a)$$

$$C'''_{OH} = (k - 1)\, C^k_{OH}. \quad (5b)$$

Die Gleichung (4) hat sich in der Tat bei der Jodessigsäure als den Verhältnissen entsprechend erwiesen, und wie bei der Einwirkung von Kaliumxanthogenat in saurer Lösung auf die Brommalonsäure[2]) und in einigen anderen komplizierteren Fällen, scheint also auch die Sulfhydrylgruppe der Thioglykolsäure unter gewissen Umständen die Halogenester zu Kohlenwasserstoffen reduzieren zu können. Diese aus den kinetischen Ergebnissen gezogene Folgerung konnte auch durch Isolierung der Essigsäure und der Dithiodiglykolsäure in fast berechneten Mengen bestätigt werden, und dass gleichzeitig Thiodiglykolsäure entstehen kann, wurde auch präparativ nachgewiesen.

II. Präparate, Arbeitsmethodik und Vorversuche.

Ausser dem was früher über die verwendeten Präparate mitgeteilt ist[3]), ist noch folgendes anzuführen. Die Thioglykolsäure wurde jetzt durch Elektroreduktion von nach P. Friedländer[4]) gewonnener

[1]) Inwieweit k während einer Reaktion wirklich konstant ist oder nicht, wird aus den Messungen unten ersichtlich. [2]) E. Biilmann und E. Höst Madsen, Lieb. Ann. **402**, 331. 1914. [3]) Siehe Anm. 1, S. 33. [4]) P. Friedländer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **39**, 1066. 1906.

und aus der Reaktionslösung mit Äther extrahierter Dithiodiglykolsäure gemäss E. Larsson[1]) dargestellt und nach einer oder höchstens zwei Vakuumdestillationen zeigte sie dieselbe Reinheit wie die früher benutzte Säure. An dieser Stelle sei erwähnt, dass sich die Dithiodiglykolsäure mit dem Cadmiumreduktor[2]) quantitativ zu Thioglykolsäure reduzieren lässt: 0·2371 g Thioglykolsäure in 20 cm³ Wasser verbrauchten 25·17 cm³, ber. 25·17 cm³ 0·1023 norm. Jodlösung; dann wurden 75 cm³ Wasser und 50 cm³ 2 norm. Schwefelsäure zugesetzt und, nachdem die Lösung durch den Cadmiumreduktor, der mit einer 8 cm hohen Schicht von elektrolytisch gefälltem Cadmium gefüllt war, passiert hatte, verbrauchte sie aufs neue 25·13 cm³ derselben Jodlösung. Die Thiodiglykolsäure wurde nach J. M. Lovén[3]) hergestellt, mit Äther extrahiert, in Essigester gelöst und mit Benzol ausgefällt. Smp. 129° bis 130°. Die Thiodiglykolamidsäure[4]) wurde nach Umsatz von äquivalenten Mengen Chloracetamid und sekundärem Natriumthioglykolat aus der Wasserlösung mit Schwefelsäure gefällt und aus Wasser umkristallisiert. Smp. 130° bis 131°. Das Jodacetamid wurde jetzt aus Chloroform statt Wasser umkristallisiert. Smp. 93° bis 94°, und die Natronlauge wurde gemäss S. P. L. Sörensen[5]) durch Verdünnung einer konzentrierten (1:1), klaren Lösung von Natriumhydroxyd (e natrio von Kahlbaum) mit kohlensäurefreiem Wasser erhalten.

Bei den Messungen wurde im allgemeinen wie vorher[6]) verfahren, aber mit der Ausnahme, dass hier der abgespaltene Halogenwasserstoff $(x)_{OH}$ direkt durch Titrieren mit 0·1 norm. Natronlauge gegen Neutralrot bestimmt wurde. Wenn die Reaktionsgeschwindigkeit zu gross war, um dies zu erlauben, wurde die Reaktion zuerst durch Einpipettieren der Probe in 150 cm³ eiskaltes Wasser gebremst. Nach der Neutralisation wurde dann die Konzentration der noch vorhandenen Thioglykolsäure $(a-x)_J$ durch Titrieren mit 0·1 norm. Jodlösung bestimmt.

In einigen Fällen wurde zur Kontrolle auch die noch vorhandene Menge des Halogenesters $(b-x)_{Th}$ durch Umsatz mit sekundärem Thio-

[1]) E. Larsson, Svensk kem. Tidskr. **40**, 149. 1928. [2]) W. D. Treadwell, Helv. chim. Acta **4**, 551. 1921. [3]) J. M. Lovén, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 3059. 1894. [4]) E. Schulze (Z. Chem. **1866**, 182) hat diese Säure durch Erhitzen von saurem thioglykolsaurem Ammoniak oder aus dem Imid der Thiodiglykolsäure durch Behandeln mit Baryt erhalten und gibt ihren Schmelzpunkt zu 125° an. [5]) S. P. L. Sörensen, Medd. Carlsberg Lab. **8**, 33. 1910. [6]) Siehe Anm. 1, S. 33.

glykolat[1]) in bekannter Menge und Zurücktitrieren des von dem Halogenester nicht verbrauchten Thioglykolats mit Jodlösung bestimmt. Bei den Versuchen mit Jodacetamid und Thioglykolsäure wurde, auch der Kontrolle wegen, in einigen Serien die gebildete Dithiodiglykolsäure bestimmt. Zu diesem Zweck wurde dieselbe Lösung, die mit Natronlauge und Jodlösung titriert worden war, verwendet, und wie oben beschrieben mit Schwefelsäure versetzt und nach Reduktion mit Cadmium mit 0·1 norm. Jodlösung titriert. Die Differenz der beiden Jodtitrierungen gibt die doppelte molare Konzentration der Dithiodiglykolsäure $(2x)_R$ an. Diese Bestimmungen sind jedoch bei den Versuchen mit Jodessigsäure und Thioglykolsäure nicht zu verwenden, weil der Umsatz zwischen der in der Lösung noch vorhandenen Jodessigsäure und der bei der Reduktion wieder entstandenen Thioglykolsäure hier zu schnell verläuft.

Um etwas über die Haltbarkeit der Thioglykolsäure in neutralen und sauren Lösungen zu erfahren, wurden 0·1000 mol. Lösungen verschiedener Zusammensetzung bereitet und in Stickstoffatmosphäre bei 25° aufbewahrt. Nach t Minuten wurden unter gleichzeitiger Durchleitung von Stickstoff Proben um je 10·00 cm³ herausgenommen und, wie oben beschrieben, analysiert. In der Tabelle 1 sind die Resultate zusammengestellt.

Tabelle 1.

t	$(a-y)_{OH}$	$(a-y)_J$	$(a-y)_{OH}$	$(a-y)_J$	$(a-y)_{OH}$	$(a-y)_J$
	$[HSCH_2COONa]$ $= 0·1000$		$[HSCH_2COOH]$ $= 0·1000$		$[HSCH_2COOH] = 2[H_2SO_4]$ $= 0·1000$	
360	0·1000	0·0998	0·1000	0·0999	0·1001	0·1000
720	0·1001	0·0996	0·1000	0·0998	0·1001	0·1000
1440	0·1000	0·0992	0·1001	0·0994	0·0999	0·0998
2880	0·1001	0·0990	0·1000	0·0992	0·1000	0·0997
5760	0·1002	0·0987	0·1001	0·0990	0·0997	0·0997

Die alkalimetrischen und jodometrischen Bestimmungen haben ungefähr gleiche Werte gegeben, und die Haltbarkeit der Lösungen ist ziemlich gut und jedenfalls viel grösser als in den früher[1]) untersuchten alkalischen Lösungen. Eine kleine Verringerung des Jodtiters der Lösungen ist jedoch bei sehr langen Zeiten nicht vollständig zu vermeiden, und deshalb wurde im allgemeinen eine Reaktionsdauer von 2880 Minuten nicht überschritten.

---

[1]) Siehe Anm. 1, S. 33.

Die Haltbarkeit der Lösungen der Halogenester an und für sich für die hier in Frage kommenden Fälle wurde, teils durch alkalimetrische Titrierung auf die abgespaltene Halogenwasserstoffsäure, teils durch potentiometrische Titrierung auf das abgespaltene Halogenion, bestimmt. Sie war so gross, dass die Zersetzung des Halogenesters bei den folgenden Messungen nicht zu berücksichtigen ist. Bei den Halogenacetamiden ist es aber möglich, dass die Hydrolyse der Amidgruppe gemäss dem Schema:

$$\text{Hal.}CH_2CONH_2 + H_2O = \text{Hal.}CH_2COONH_4$$

störend einwirken kann, und da hierüber die angeführten Versuche nichts aussagen, wurden einige solche angestellt, um dies zu prüfen. Gemäss T. W. J. TAYLOR[1]) wurde die Ammoniakkonzentration der Amidlösungen zu passenden Zeiten bestimmt, indem das Ammoniak mit Natriumhypobromit oxydiert wurde. Die Hydrolyse der Amide war im Vergleich zu den im folgenden gemessenen Umsetzungen klein und braucht nicht berücksichtigt zu werden.

Eine störende Nebenreaktion könnte auch die Sulfoniumsalzbildung[2]) sein. Diese Reaktion wurde teils in neutralen wie sauren Lösungen der Sulfidverbindungen und Halogenester durch potentiometrische Titrierungen[3]) auf das abgespaltene Halogenion verfolgt und die Ergebnisse zeigten, dass sie vernachlässigt werden konnte, was auch aus den guten Übereinstimmungen zwischen in verschiedener Weise gefundenen Halogenesterkonzentrationen $b-(x)_{OH}$ und $(b-x)_{Th}$ hervorgeht.

III. Versuche mit Chloressigsäure und Chloracetamid.

Versuche mit Thioglykolsäure und Chloressigsäure oder Chloracetamid in neutralen und sauren Lösungen ergaben, dass praktisch keine Umsetzung in den sauren Lösungen zu konstatieren war, und in den anfangs neutralen war der Umsatz nur sehr klein und daher die Versuchsfehler zu gross, um eine mathematische Verwertung der Messungen zu erlauben.

IV. Versuche mit Bromessigsäure und Bromacetamid.

Versuche mit Thioglykolsäure und Bromessigsäure in neutralen und sauren Lösungen ergaben die in der Tabelle 2 zusammengestellten Resultate.

---

[1]) T. W. J. TAYLOR, J. chem. Soc. London **1930**, 2741. Vgl. auch H. v. EULER und A. ÖLANDER, Z. physikal. Ch. **131**, 107. 1928. [2]) Siehe Anm. 1, S. 33. [3]) Über Einzelheiten dieser Titrierungen werde ich später in Zusammenhang mit einer Mitteilung über die Sulfoniumsalzbildung berichten.

Tabelle 2.

t	$(x)_{OH}$	$(a-x)_J$	$\frac{(x)_J}{(x)_{OH}}$	C''_{OH}	C''_J
$a = [HSCH_2COONa] = b = [BrCH_2COONa] = 0{\cdot}0500.$					
150	0·0043	0·0458	0·98	0·0125	0·0122
1200	—	0·0325	—	—	0·0090
3000	0·0257	0·0228	1·06	0·0071	0·0080
$a = [HSCH_2COOH] = b = [BrCH_2COONa] = 0{\cdot}0500.$					
300	0·0076	0·0418	1·08	0·0119	0·0131
1320	0·0193	0·0292	1·08	0·0095	0·0108
3000	0·0287	0·0199	1·05	0·0090	0·0101
$a = [HSCH_2COOH] = b = [BrCH_2COOH] = 0{\cdot}0500.$					
650	0·0032	0·0463	1·16	0·0021	0·0025
1440	0·0077	0·0423	1·00	0·0025	0·0025
2880	0·0119	0·0382	0·99	0·0022	0·0021
$a = [HSCH_2COOH] = b = [BrCH_2COOH] = 2[H_2SO_4] = 0{\cdot}0500.$					
1320	—	0·0466	—	—	0·0011
5760	—	0·0407	—	—	0·0008

Wegen der verhältnismässig kleinen Umsetzungen trotz der langen Versuchsdauer sind die Werte mit ziemlich grossen Fehlern behaftet. Aus den Werten des Verhältnisses $\frac{(x)_J}{(x)_{OH}}$ und der daraus folgenden Übereinstimmung zwischen den einander entsprechenden C''-Werten geht jedoch hervor, dass die Reaktion fast ausschliesslich dem Schema (I) folgt. Die berechneten Koeffizienten zeigen, dass der Umsatz in anfangs neutraler und halbneutraler Lösung ungefähr gleich schnell geht, um aber dann je langsamer zu werden, je saurer die Lösung ist (oder wird).

Versuche mit Thioglykolsäure und Bromacetamid ergaben die in der Tabelle 3 zusammengestellten Resultate.

Tabelle 3.

t	$(x)_{OH}$	$(a-x)_J$	$\frac{(x)_J}{(x)_{OH}}$	C''_{OH}	C''_J
$a = [HSCH_2COONa] = b = [BrCH_2CONH_2] = 0{\cdot}0500.$					
120	0·0075	0·0423	1·03	0·0294	0·0303
360	0·0146	0·0350	1·03	0·0229	0·0238
630	0·0175	0·0319	1·03	0·0171	0·0180
1350	0·0234	0·0249	1·07	0·0130	0·0149
3100	0·0298	0·0180	1·07	0·0095	0·0115

Tabelle 3 (Fortsetzung).

t	$(x)_{OH}$	$(a-x)_J$	$\frac{(x)_J}{(x)_{OH}}$	C''_{OH}	C''_J
$a = [HSCH_2COOH] = b = [BrCH_2CONH_2] = 0{\cdot}0500.$					
640	0·0034	0·0466	1·00	0·0023	0·0023
1350	0·0047	0·0449	1·09	0·0015	0·0017
3100	0·0081	0·0409	1·12	0·0012	0·0014
$a = [HSCH_2COOH] = b = [BrCH_2CONH_2] = 2[H_2SO_4] = 0{\cdot}0500.$					
1350	0·0034	0·0467	0·97	0·0011	0·0010
3100	0·0054	0·0438	1·15	0·0008	0·0009

Da der Mittelwert des Verhältnisses $\frac{(x)_J}{(x)_{OH}} = k = 1{\cdot}06$, also unbedeutend grösser als Eins ist, folgt auch hier die Einwirkung der Thioglykolsäure auf das Bromacetamid fast ausschliesslich dem Schema der Sulfidbildung (I). Die Geschwindigkeitskoeffizienten zeigen, dass auch hier mit zunehmender Acidität die Umsetzung verlangsamt wird.

V. Versuche mit Jodessigsäure.

Bei den Versuchen mit Thioglykolsäure und Jodessigsäure wurden die Koeffizienten C''_{OH} und C''_J wie auch C^k_{OH} gemäss den in der Einleitung angeführten Gleichungen (1) und (4) ermittelt. Ausserdem wurde der Koeffizient C^k_J aus den jodometrisch bestimmten Umsetzungen berechnet, gemäss der Formel:

$$C^k_J = \frac{1}{t}\,\frac{1}{[bk-a]}\cdot \ln \frac{[bk-(x)_J]}{[(a-x)_J]}\cdot\frac{a}{bk}. \qquad (6)$$

a) Neutrale Initiallösungen.

Um die Reaktionsordnung zu bestimmen und die oben aufgestellten Berechnungsformeln zu prüfen, wurden die in der Tabelle 4 zusammengestellten Versuche ausgeführt. Die Summe der Konzentrationen des primären Thioglykolats und des Jodacetats war in allen Serien dieselbe, nämlich 0·1500 Mol/Liter.

Zur Berechnung der Koeffizienten C^k_{OH} und C^k_J nach den Formeln (4), S. 34, und (6) ist der Wert $k = 1{\cdot}10$ verwendet worden. Sowohl aus den Werten des Verhältnisses $\frac{(x)_J}{(x)_{OH}} = k$ wie aus den durchgehend grösseren Werten für C''_J als für C''_{OH} geht hervor, dass hier auch die Reaktion (II) mit im Spiele ist. Wird dies berücksichtigt, erhält man für die sich dann ergebenden Koeffizienten C^k_{OH} und C^k_J sowohl gute Konstanz wie gegenseitige Übereinstimmung.

Tabelle 4.

t	$(x)_{OH}$	$(a-x)_J$	$\frac{(x)_J}{(x)_{OH}}$	C''_{OH}	C''_J	C^k_{OH}	C^k_J
$a = [HSCH_2COONa] = b = [JCH_2COONa] = 0·0750$.							
180	0·0145	0·0591	1·10	0·0178	0·0200	0·0179	0·0179
270	0·0183	0·0542	1·14	0·0159	0·0190	0·0162	0·0169
390	0·0260	0·0468	1·08	0·0181	0·0206	0·0186	0·0182
520	0·0300	0·0417	1·11	0·0171	0·0205	0·0177	0·0180
820	0·0402	0·0311	1·09	0·0188	0·0230	0·0200	0·0196
1270	0·0476	0·0226	1·10	0·0182	0·0243	0·0200	0·0201
2170	0·0554	0·0140	1·10	0·0174	0·0268	0·0204	0·0205
—	0·0628 *	0·0055	1·11	—	—	—	—
		Im Mittel:	1·10	—	—	0·0187	0·0187

* $b-(x)_{OH} = 0·0122$. $(b-x)_{Th} = 0·0116$.

$a = [HSCH_2COONa] = 0·1000$. $b = [JCH_2COONa] = 0·0500$.

Im Mittel[1]: $k = 1·10$. $C^k_{OH} = 0·0183$. $C^k_J = 0·0185$.

Bei $t = 1260$. $b-(x)_{OH} = 0·0110$. $(b-x)_{Th} = 0·0106$.

$a = [HSCH_2COONa] = 0·0500$. $b = JCH_2COONa = 0·1000$.

Im Mittel: $k = 1·10$. $C^k_{OH} = 0·0189$. $C^k_J = 0·0189$.

Um zu prüfen, ob Neutralsalze oder Kationen auf die Reaktionsgeschwindigkeit Einfluss haben, wurden die Serien in der Tabelle 5 gemessen.

Tabelle 5.

t	$(x)_{OH}$	$(a-x)_J$	$\frac{(x)_J}{(x)_{OH}}$	C''_O	C''_J	C^{k}_{OH} [2]	C^{k}_J [2]
$a = [HSCH_2COONa] = b = [JCH_2COONa] = 0·0500$.							
240	0·0083	0·0413	1·05	0·0166	0·0176	0·0168	0·0158
540	0·0153	0·0332	1·10	0·0163	0·0187	0·0167	0·0167
1260	0·0253	0·0201	1·18	0·0163	0·0236	0·0172	0·0201
1620	0·0288	0·0162	1·17	0·0168	0·0258	0·0180	0·0214
1920	0·0311	0·0138	1·16	0·0171	0·0273	0·0187	0·0223
		Im Mittel:	1·13	—	—	0·0175	0·0192

$a = [HSCH_2COONa] = b = [JCH_2COONa] = [NaJ] = 0·0500$.

Im Mittel: $k = 1·13$. $C^k_{OH} = 0·0175$. $C^k_J = 0·0192$.

$a = [HSCH_2COOba] = b = [JCH_2COOba] = 0·0500$.

Im Mittel: $k = 1·10$. $C^k_{OH} = 0·0217$. $C^k_J = 0·0225$.

Bei $t = 2880$. $b-(x)_{OH} = 0·0137$. $(b-x)_{Th} = 0·0137$.

$a = [HSCH_2COOba] = b = [JCH_2COOba] = 0·0750$.

Im Mittel: $k = 1·10$. $C^k_{OH} = 0·0221$. $C^k_J = 0·0225$.

---

[1]) Um Platz zu ersparen wurde hier, wie mehrmals im folgenden, auf die vollständige Wiedergabe der Messungen verzichtet. [2]) $k = 1·10$ ist bei der Rechnung verwendet.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, übt der Zusatz von Neutralsalz, wie Natriumjodid, oder der Austausch des Natriumions gegen das Bariumion keinen grösseren Einfluss auf den Mittelwert von k oder auf die Geschwindigkeitskoeffizienten aus. Eine gewisse Tendenz bei den Geschwindigkeitskoeffizienten, grösser zu werden, ist jedoch merkbar und steht in bester Übereinstimmung mit den unten S. 44 und 52 gemachten Überlegungen.

b) Teilweise neutralisierte Lösungen.

Folgende Versuche, in Tabelle 6 zusammengestellt, wurden ausgeführt, um zu sehen, welchen Einfluss die grössere Acidität der Lösung auf die Umsetzung ausübt.

Tabelle 6.

t	$(x)_{OH}$	$(a-x)_J$	$\frac{(x)_J}{(x)_{OH}}$	C''_{OH}	C''_J	C^{k}_{OH} [1]	C^{k}_J [1]
$a = [HSCH_2COOH] = b = [JCH_2COONa] = 0{\cdot}0750$.							
60	0·0097	0·0607	1·47	0·0330	0·052	0·0341	0·0351
150	0·0200	0·0456	1·47	0·0323	0·057	0·0352	0·0363
240	0·0276	0·0356	1·43	0·0323	0·061	0·0374	0·0368
420	0·0362	0·0227	1·44	0·0296	0·073	0·0381	0·0385
600	0·0409	0·0155	1·45	0·0267	0·085	0·0379	0·0392
810	0·0444	0·0106	1·45	0·0239	0·100	0·0381	0·0393
1380	0·0487	0·0040	1·46	0·0179	0·171	0·0370	0·0408
		Im Mittel:	1·45	—	—	0·0368	0·0380
$a = [HSCH_2COOH] = b = [JCH_2COOba] = 0{\cdot}0750$. Im Mittel: $k = 1{\cdot}43$. $C^k_{OH} = 0{\cdot}0384$. $C^k_J = 0{\cdot}0376$.							
$a = [HSCH_2COOH] = 0{\cdot}0750$. $\frac{b}{2} = [JCH_2COONa] = [JCH_2COOH] = 0{\cdot}0375$.							
61	0·0113	0·0560	1·68	0·0388	0·074	0·0413	0·0411
150	0·0208	0·0386	1·75	0·0341	0·084	0·0397	0·0420
240	0·0278	0·0277	1·70	0·0327	0·095	0·0420	0·0426
420	0·0345	0·0152	1·73	0·0270	0·125	0·0408	0·0441
600	0·0380	0·0090	1·74	0·0228	0·163	0·0397	0·0446
		Im Mittel:	1·72	—	—	0·0407	0·0429
$a = [HSCH_2COOH] = 0{\cdot}0750$. $\frac{b}{2} = [JCH_2COOH] = [JCH_2COOba] = 0{\cdot}0375$. Im Mittel: $k = 1{\cdot}66$. $C^k_{OH} = 0{\cdot}0445$. $C^k_J = 0{\cdot}0440$.							

Wie ersichtlich, geht die Reaktion schneller, je saurer die Lösungen sind und gleichzeitig wird k grösser, d. h. die Oxydations-Reduktionsreaktion (II) kommt mehr ins Gewicht. Von den bimole-

[1] Bei den zwei ersten Serien ist der Mittelwert $k = 1{\cdot}44$ und bei den zwei letzten Serien der Mittelwert $k = 1{\cdot}69$ verwendet worden.

kular berechneten Koeffizienten zeigt C''_J einen steigenden und C''_{OH} einen absteigenden Gang, wie ja aus denselben Überlegungen zu erwarten ist. Im übrigen werden die Verhältnisse näher im Kap. V, d diskutiert.

c) Mit freien Säuren.

Um auch in sauren Mischungen die Reaktionsordnung zu bestimmen und die aufgestellten Gleichungen zu prüfen, wurden die Versuche der Tabelle 7 angestellt. Die Summe der Konzentrationen der Thioglykolsäure und der Jodessigsäure war in den drei ersten Versuchen 0·1500 und im vierten 0·1875 Mol/Liter.

Tabelle 7.

t	$(x)_{OH}$	$(a-x)_J$	$\frac{(x)_J}{(x)_{OH}}$	C''_{OH}	C''_J	C'''_{OH}	C'''_J	C^{k}_{OH}[1]	C^{k}_J[1]
$a = [HSCH_2COOH] = b = [JCH_2COOH] = 0{\cdot}0750$.									
50	0·0103	0·0558	1·86	0·042	0·092	0·0462	0·0423	0·0457	0·0453
85	0·0169	0·0464	1·69	0·046	0·097	0·0539	0·0421	0·0527	0·0452
125	0·0202	0·0384	1·81	0·039	0·102	0·0490	0·0416	0·0475	0·0447
260	0·0274	0·0214	1·96	0·030	0·128	0·0440	0·0416	0·0412	0·0452
480	0·0339	0·0098	1·92	0·023	0·185	0·0484	0·0407	0·0408	0·0446
760	0·0378*	0·0041	1·88	0·018	0·303	—	0·0398	0·0448	0·0440
		Im Mittel:	1·85	—	—	—	—	0·0455	0·0448

* $b-(x)_{OH} = 0{\cdot}0372$. $(b-x)_{Th} = 0{\cdot}0370$.

$a = [HSCH_2COOH] = 0{\cdot}0500$. $b = [JCH_2COOH] = 0{\cdot}1000$.

Im Mittel: $k = 1{\cdot}87$. $C^k_{OH} = 0{\cdot}0448$. $C^k_J = 0{\cdot}0442$.

$a = [HSCH_2COOH] = 0{\cdot}1000$. $b = [JCH_2COOH] = 0{\cdot}0500$.

Im Mittel: $k = 1{\cdot}93$. $C^k_{OH} = 0{\cdot}0414$. $C^k_J = 0{\cdot}0449$.

$a = [HSCH_2COOH] = 0{\cdot}1500$. $b = [JCH_2COOH] = 0{\cdot}0375$.

Im Mittel: $k = 1{\cdot}93$. $C^k_{OH} = 0{\cdot}0418$. $C^k_{OH} = 0{\cdot}0433$.

Aus den Messungen geht hervor, dass in sauren Lösungen die Gänge der Koeffizienten C''_{OH} und C''_J noch stärker werden, und dass gleichzeitig k grösser ist als vorher. Für die Berechnung von C^k_{OH} und C^k_J wurde der Wert 1·88 verwendet und die Übereinstimmung dieser Konstanten untereinander ist auch gut.

Um zu erfahren, ob Neutralsalze, wie Natriumjodid und Bariumchlorid, Einfluss auf die Reaktion haben und inwieweit starke Säuren wie Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure, die Reaktion beeinflussen, wurden die Messungen der Tabelle 8 ausgeführt.

[1] Der Mittelwert von den k-Werten in dieser und der nächsten Tabelle ist 1·88, und ist bei der Berechnung der entsprechenden Koeffizienten verwendet worden.

Tabelle 8.

t	$(x)_{OH}$	$(a-x)_J$	$\frac{(x)_J}{(x)_{OH}}$	C''_{OH}	C''_J	C^k_{OH}	C^k_J
$a = [HSCH_2COOH] = b = [JCH_2COOH] = [NaJ] = 0{\cdot}0750$.							
20	0·0046	0·0661	1·93	0·044	0·090	0·0449	0·0463
50	0·0103	0·0563	1·82	0·042	0·089	0·0457	0·0438
85	0·0152	0·0475	1·81	0·040	0·091	0·0451	0·0427
125	0·0193	0·0391	1·86	0·037	0·098	0·0441	0·0433
260	0·0279	0·0220	1·90	0·030	0·124	0·0429	0·0440
		Im Mittel:	1·86	—	—	0·0445	0·0440
$a = [HSCH_2COOH] = b = [JCH_2COOH] = [BaCl] = 0{\cdot}0750$. Im Mittel $k = 1{\cdot}83$. $C^k_{OH} = 0{\cdot}0456$. $C^k_J = 0{\cdot}0444$.							
$a = [HSCH_2COOH] = b = [JCH_2COOH] = 2\,[H_2SO_4] = 0{\cdot}0750$.							
41	0·0086	0·0588	1·88	0·042	0·090	0·0447	0·0448
100	0·0169	0·0428	1·91	0·039	0·100	0·0448	0·0457
165	0·0238	0·0319	1·81	0·038	0·109	0·0483	0·0450
290	0·0286	0·0197	1·93	0·028	0·129	0·0408	0·0438
360	0·0314	0·0146	1·92	0·026	0·153	0·0423	0·0453
—	0·0385	0·0010	1·92	—	—	—	—
		Im Mittel:	1·90	—	—	0·0442	0·0449
$a = [HSCH_2COOH] = b = [JCH_2COOH] = [HJ] = 0{\cdot}0750$.							
43	0·0089	0·0583	1·88	0·042	0·089	0·0444	0·0444
155	0·0214	0·0337	1·93	0·034	0·105	0·0423	0·0443
290	0·0284	0·0195	1·95	0·028	0·131	0·0402	0·0442
		Im Mittel:	1·92	—	—	0·0423	0·0443

Innerhalb der Messfehler ist, wie aus der Tabelle hervorgeht, kein Effekt der Neutralsalze oder der starken Säuren zu sehen.

d) Zusammenstellung und Diskussion.

Eine Zusammenstellung der bei den Versuchen mit Jodessigsäure und Thioglykolsäure erhaltenen Mittelwerte der Konstanten C^k_{OH} und C^k_J und des Faktors k zeigt die Tabelle 9.

Tabelle 9.

$[HSCH_2COOH]$	$[JCH_2COOH]$	Neutral. Teil	Kation	Zusatz	k	C^k_{OH}	C^k_J
0·0750	0·0750	$^4/_4$	*Na*	—	1·10	0·0187	0·0187
0·1000	0·0500	$^4/_4$	*Na*	—	1·10	0·0183	0·0185
0·0500	0·1000	$^4/_4$	*Na*	—	1·10	0·0189	0·0189
0·0500	0·0500	$^4/_4$	*Na*	—	1·13	0·0175	0·0193
0·0500	0·0500	$^4/_4$	*Na*	$[NaJ] = 0{\cdot}0500$	1·13	0·0175	0·0192

Tabelle 9 (Fortsetzung).

$[HSCH_2COOH]$	$[JCH_2COOH]$	Neutral. Teil	Kation	Zusatz	k	C^k_{OH}	C^k_J
0'0500	0'0500	4/4	*Ba*	—	1'10	0'0217	0'0225
0'0750	0'0750	4/4	*Ba*	—	1'10	0'0221	0'0225
0'0750	0'0750	2/4	*Na*	—	1'45	0'0368	0'0380
0'0750	0'0750	2/4	*Ba*	—	1'43	0'0384	0'0376
0'0750	0'0750	1/4	*Na*	—	1'72	0'0407	0'0429
0'0750	0'0750	1/4	*Ba*	—	1'66	0'0445	0'0440
0'0750	0'0750	—	—	—	1'85	0'0455	0'0448
0'0500	0'1000	—	—	—	1'87	0'0448	0'0442
0'1000	0'0500	—	—	—	1'93	0'0414	0'0449
0'1500	0'0375	—	—	—	1'93	0'0418	0'0433
0'0750	0'0750	—	*Na*	$[NaJ]$ = 0'0750	1'86	0'0445	0'0440
0'0750	0'0750	—	*Ba*	$[BaCl]$ = 0'0750	1'83	0'0456	0'0444
0.0750	0'0750	—	—	$2[H_2SO_4]$ = 0'0750	1'90	0'0442	0'0449
0'0750	0'0750	—	—	$[HJ]$ = 0'0750	1'92	0'0423	0'0443

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass ein Kationeffekt nur in anfangs neutraler Lösung bemerkbar ist. Dieser Effekt ist ungefähr von derselben Grösse wie bei der von B. Holmberg studierten Umsetzung zwischen Rhodaniden und Jodacetaten[1]), sowie zwischen Kaliumxanthogenat und Chloracetaten[2]), aber weit kleiner, als bei der von Hj. Johansson untersuchten alkalischen Verseifung der Chlor- und Bromessigsäuren[3]), wie auch bei der der Jodessigsäure[4]).

Der Einfluss des Neutralisationsgrades äussert sich besonders stark bei den Koeffizienten C''_{OH} und C''_J. Der absteigende Gang des Koeffizienten C''_{OH} innerhalb einer Serie wird je mehr ausgeprägt, und gleichzeitig sind seine ersten Werte in einer Serie um so höher, je saurer die Lösung am Anfang ist. Dasselbe gilt in noch stärkerem Grade für den Koeffizienten C''_J, nur ist der Gang hier umgekehrt. Diese Gänge verschiedener Richtung und die schlechte Übereinstimmung der beiden Koeffizienten untereinander zeigen deutlich, dass das bimolekulare Schema der Sulfidbildung nicht allein zutreffend sein kann. Dagegen zeigen die Konstanten C^k_{OH} und C^k_J innerhalb der

[1]) B. Holmberg, Z. physikal. Ch. **97**, 134. 1921. [2]) B. Holmberg, Z. physikal. Ch. **88**, 385. 1914. [3]) Hj. Johansson, Z. physikal. Ch. **79**, 632. 1912. [4]) B. Holmberg, Medd. Vet. Akad. Nobelinst. **5**, Nr. 11. 1919.

Serien eine so gute Übereinstimmung, wie überhaupt wegen der Versuchsfehler erwartet werden darf. Diese Konstanten, wie auch das Verhältnis k steigen, wenn der Neutralisationsgrad der Lösung kleiner wird und erreichen anscheinend eine obere Grenze. Wird gemäss den Gleichungen (5), S. 34, die Konstante $C''_{OH,J} = (2-k)C^k_{OH,J}$ und $C'''_{OH,J} = (k-1)C^k_{OH,J}$[1]) der Einzelreaktionen (I) und (II) berechnet, erhält man die in der Tabelle 10 zusammengestellten Werte.

Tabelle 10.

Neutral.-Grad	k	$C^k_{OH,J}$	$C''_{OH,J}$	$C'''_{OH,J}$
$^4/_4$	1·11	0·0186	0·017	0·002
$^2/_4$	1·44	0·0377	0·021	0·016
$^1/_4$	1·69	0·0430	0·013	0·030
0	1·88	0·0441	0·006	0·039
Mit starken Säuren	1·91	0·0439	0·004	0·040

Es geht also deutlich hervor, dass je saurer die Lösung ist, je mehr wird die Sulfidbildung zurückgedrängt und die Disulfidbildung vorherrschend. Die Ergebnisse machen es plausibel, dass bei der Sulfidbildung entweder beide oder die eine der reagierenden Komponenten sich als ionisierter Molekülverband befinden, während bei der Disulfidbildung umgekehrt beide oder der eine der Reaktionsteilnehmer als neutrale Molekel vorhanden sein muss.

e) Präparatives.

Zur Kontrolle der aus den kinetischen Messungen gezogenen Folgerungen betreffs der in sauren Lösungen aus Jodessigsäure und Thioglykolsäure entstehenden Stoffe wurden die folgenden präparativen Versuche angestellt:

Bei einem ersten Versuch wurden 4·6 g (0·05 Mol) Thioglykolsäure und 4·6 g (0·025 Mol) Jodessigsäure zu 20 cm³ in Wasser gelöst. Nach 2 Tagen bei Zimmertemperatur wurde die Lösung mit 5·2 cm³ 5 norm. (0·026 Mol) Natronlauge versetzt und die flüchtigen Stoffe im Vakuum auf dem Wasserbad vollständig abdestilliert. Die Vorlage wurde mit Eis-Kochsalzmischung gekühlt und das Destillat verbrauchte zur Neutralisation gegen Phenolphthalein 20·5 cm³ 1·0 norm. (0·021 Mol) Natronlauge. Diese Lösung wurde mit 25 cm³ 1 norm. Silbernitrat versetzt und

[1]) $C^k_{OH,J}$ bedeutet das Mittel aus C^k_{OH} und C^k_J.

nach zweimaligem Einengen wurden 2·8 g luftgetrocknete Substanz erhalten, die der Elementaranalyse gemäss aus **Silberacetat** bestand.

Andererseits wurden 9·2 g (0·1 Mol) Thioglykolsäure und 9·3 g (0·05 Mol) Jodessigsäure zu 40 cm³ in Wasser gelöst. Nach 2 Tagen bei Zimmertemperatur wurde die Lösung mit einigen Tropfen SO_2-Wasser entfärbt und mit Äther extrahiert, wobei 7·1 g (0·04 Mol) Dithiodiglykolsäure erhalten wurde, die nach Umkristallisation in Essigester und Benzol bei 107° bis 108° schmolz.

Diese präparativen Versuche[1]) zeigen, dass freie Thioglykolsäure und Jodessigsäure, in Wasser gelöst, bis auf wenigstens 80 % nach dem Schema der Disulfidbildung reagieren, und sind also in bester Übereinstimmung mit dem, was aus den kinetischen Messungen gefolgert wurde.

Um aber andererseits zu zeigen, dass auch Thiodiglykolsäure entstehen kann, wurden folgende Versuche angestellt:

7·4 g (0·08 Mol) Thioglykolsäure wurden in 20 cm³ Wasser gelöst und mit 16 cm³ 5·0 norm. Natronlauge neutralisiert, dann mit 14·9 g (0·08 Mol) Jodessigsäure in 20 cm³ Wasser versetzt. Nach 3 Tagen bei Zimmertemperatur wurde nach Neutralisation mit 26·6 cm³ 5·0 norm. Natronlauge auf dem Wasserbad erhitzt und die Lösung dabei tropfenweise, je nach dem Bedarf, mit in allem 5·35 cm³ derselben Lauge neutralisiert, um noch vorhandene Jodessigsäure zu zersetzen. Dann wurde, nach Zusatz von 12 g konzentrierter Schwefelsäure in 20 cm³ Wasser, mit Äther extrahiert und 6·7 g Substanz erhalten. 0·2096 g dieser Substanz wurden in 20 cm³ Wasser gelöst und verbrauchten zur Neutralisation 24·88 cm³ 0·1071 norm. Natronlauge, und nach der Reduktion mit Cadmium 5·83 cm³ 0·1027 norm. Jodlösung. Daraus errechnen sich die folgenden Gewichtsmengen: Thiodiglykolsäure 0·1551 g und Dithiodiglykolsäure 0·0545 g, oder in allem 0·2096 g.

Zu einem anderen Versuch wurde eine ähnliche Lösung wie die obige hergestellt. Nach 3 Tagen wurde die Lösung mit 26 cm³ 5 norm. Natronlauge neutralisiert und dann noch 6 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Sie wurde dann mit der den Carboxylen entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzt, wonach die gemäss der Gleichung

$$(NaOCOCH_2)_2S + JCH_2COONa = (NaOCOCH_2)_2 : S\begin{matrix} \diagup CH_2CO \\ \diagdown O \diagup \end{matrix} + NaJ$$

[1]) Bei einem anderen Versuch wurde Silberacetat und Dithiodiglykolsäure nacheinander zu ungefähr denselben Beträgen wie oben isoliert.

gebildete und von der Schwefelsäure in Freiheit versetzte Sulfoniumverbindung Dimethylthetindicarbonsäure auskristallisierte.

Sie wog lufttrocken 3·8 g und bei einer Temperatur von 147° bis 148° zersetzte sie sich unter Gasentwicklung[1]).

Die Analyse ergab: 34·58 %, ber. 34·60 % *C*; 3·90 %, ber. 3·87 % *H*; 15·31 %, ber. 15·40 % *S*. A. Delisle[2]) hat diese Säure beschrieben und fand, dass sie unter Zersetzung bei 157° bis 158° schmolz. Ein Präparat, nach seinen Vorschriften hergestellt, zersetzte sich aber auch bei 147° bis 148°.

VI. Versuche mit Jodacetamid.

a) In neutralen Initiallösungen.

Die Tabelle 11 gibt die Versuche mit primärem Natriumthioglykolat und Jodacetamid wieder.

Tabelle 11.

t	$(x)_{OH}$	$(a-x)_J$	$\frac{(x)_J}{(x)_{OH}}$	C''_{OH}	C''_J	$C^{k\,3)}_{OH}$	$C^{k\,3)}_J$
$a = [HSCH_2COONa] = b = [JCH_2CONH_2] = 0·0500$.							
110	0·0091	0·0395	1·15	0·0405	0·048	0·041	0·040
270	0·0158	0·0318	1·15	0·034	0·042	0·036	0·034
730	0·0249	0·0202	1·20	0·027	0·040	0·030	0·031
1740	0·0299*	0·0136	1·22	0·017	0·031	0·020	0·022
* $b-(x)_{OH} = 0·0201$. $(b-x)_{Th} = 0·0199$.							
$a = [HSCH_2COONa] = 0·0500$. $b = [JCH_2CONH_2] = 0·0250$.							
200	0·0080	0·0407	1·16	0·042	0·052	0·043	0·042
420	0·0121	0·0356	1·19	0·037	0·049	0·038	0·038
735	0·0152	0·0315	1·22	0·031	0·048	0·033	0·035
—	0·0188*	0·0262	1·27	—	—	—	—
* $b-(x)_{OH} = 0·0062$. $(b-x)_{Th} = 0·0060$.							
$a = [HSCH_2COONa] = 0·0250$. $b = [JCH_2CONH_2] = 0·0500$.							
200	0·0071	0·0170	1·13	0·036	0·042	0·038	0·035
420	0·0112	0·0119	1·17	0·032	0·042	0·035	0·034
720	0·0150	0·0074	1·17	0·031	0·045	0·036	0·035
—	0·0162*	0·0054	1·21	—	—	—	—
* $b-(x)_{OH} = 0·0338$. $(b-x)_{Th} = 0·0334$.							

[1]) Bei einem anderen Versuch wurde vor dem Einsetzen der Sulfoniumsalzbildung noch 0·023 Mol Jodessigsäure zugesetzt und im übrigen wie oben verfahren. Dabei wurden 4·8 g Sulfoniumsalz erhalten. Es wurde bei 148° bis 149°, nach Umkristallisation aus Wasser bei 148° bis 149°, unter Gasentwicklung zersetzt.
[2]) A. Delisle, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 2450. 1892. [3]) $k = 1·18$ ist verwendet worden.

Wie ersichtlich, ist das Verhältnis k hier rund 1·20 und die Reaktion folgt also hauptsächlich dem Schema (I). Die gegenseitige Übereinstimmung der Koeffizienten C''_{OH} und C''_J ist nicht besonders gut, aber dagegen weit besser bei C^k_{OH} und C^k_J, wenn doch die absteigende Tendenz der Koeffizienten nicht eliminiert worden ist. Da im besonderen bei den alkalimetrischen Bestimmungen die Versuchsfehler hier grösser sind als im vorigen und k nicht konstant zu sein scheint, dürfte bessere Konstanz und gegenseitige Übereinstimmung kaum erwartet werden.

b) In sauren Lösungen.

Die Versuche wurden wie früher ausgeführt. Nur ist hier noch die Reduktionstitrierung ausgeführt, aus der die Konzentration der Dithiodiglykolsäure zu erhalten ist[1]). Und bei den Messungen in Gegenwart starker Säuren wurde auf die alkalimetrischen Titrierungen verzichtet.

Die Versuche in eigenen Lösungen der Komponenten sind in der Tabelle 12 zusammengestellt.

Tabelle 12.

t	$(x)_{OH}$	$(a-x)$	$(x)_R$	$\frac{(x)_J}{(x)_{OH}}$	$\frac{(x)_J}{(x)_J-(x)_R}$	$\frac{(x)_{OH}+(x)_R}{(x)_{OH}}$	C''_{OH}	C''_J	C^k_J
$a=[HSCH_2COOH]=b=[JCH_2CONH_2]=0·0750.$									
800	0·0131	0·0553	0·0078	1·50	1·66	1·60	0·0035	0·0059	0·0033
1560	0·0191	0·0438	0·0135	1·63	1·76	1·71	0·0029	0·0061	0·0031
2880	0·0233	0·0320	0·0185	1·85	1·76	1·79	0·0021	0·0062	0·0029
4300	0·0296	0·0224	0·0234	1·78	1·80	1·79	0·0020	0·0073	0·0030
$a=[HSCH_2COOH]=0·0750.\quad b=[JCH_2CONH_2]=0·0375.$									
420	0·0049	0·0677	0·0022	1·49	1·43	1·45	0·0046	0·0072	0·0041
800	0·0062	0·0629	0·0040	1·95	1·49	1·65	0·0031	0·0071	0·0038
1460	0·0099	0·0573	0·0059	1·79	1·50	1·60	0·0030	0·0067	0·0034
2880	0·0139	0·0484	0·0118	1·91	1·80	1·85	0·0024	0·0074	0·0031
4300	0·0179	0·0416	0·0138	1·87	1·70	1·77	0·0023	0·0101	0·0032
$a=[HSCH_2COOH]=0·0375.\quad b=[JCH_2CONH_2]=0·0750.$									
420	0·0063	0·0292	—	1·32	—	—	0·0061	0·0084	0·0048
800	0·0092	0·0244	0·0040	1·42	1·44	1·43	0·0050	0·0079	0·0045
1460	0·0107	0·0208	0·0061	1·56	1·58	1·57	0·0033	0·0062	0 0034
2880	0·0144	0·0138	0·0104	1·65	1·78	1·72	0·0025	0·0057	0·0031
4300	0·0164	0·0088	0·0119	1·75	1·71	1·73	0·0020	0·0060	0·0031

Die in verschiedener Weise berechneten Werte des Verhältnisses

$$k=\frac{(x)_J}{(x)_{OH}}=\frac{(x)_J}{(x)_J-(x)_R}=\frac{(x)_{OH}+(x)_R}{(x)_{OH}}$$

1) Vgl. S. 35.

zeigen, dass die Reaktion (II) weit mehr ins Gewicht gekommen ist, als es in anfangs neutralen Lösungen der Fall war. Aus den Koeffizienten C''_{OH} und C''_J geht hervor, dass die Reaktion auch weit langsamer geht als im vorigen Falle. Zum Vergleich wurde noch der Koeffizient C^k_J berechnet, und zwar unter Verwendung von dem Wert $k = 1·70$.

Tabelle 13 gibt die Versuche mit durch Zusatz von Schwefelsäure oder Jodwasserstoff extra sauer gemachten Lösungen wieder.

Tabelle 13.

t	$(a-x)_J$	$(x)_R$	$\frac{(x)_J}{(x)_J-(x)_R}$	C''_J	C''_R	C'''_J
$a = [HSCH_2COOH] = b = [JCH_2CONH_2] = 2[H_2SO_4] = 0·0750$.						
500	0·0589	0·0060	1·59	0·0073	0·0051	0·0034
1200	0·0487	0·0105	1·66	0·0060	0·0043	0·0027
2880	0·0289	0·0224	1·95	0·0074	0·0069	0·0027
4300	0·0186	0·0186	1·90	0·0094	0·0077	0·0029
						Im Mittel: 0·0029
$a = [HSCH_2COOH] = b = [JCH_2CONH_2] = [HJ] = 0·0750$.						
500	0·0599	0·0060	1·66	0·0067	0·0051	0·0032
1200	0·0487	0·0124	1·89	0·0060	0·0055	0·0027
2880	0·0293	0·0214	1·88	0·0072	0·0062	0·0027
4300	0·0190	0·0265	1·90	0·0091	0·0075	0·0028
						Im Mittel: 0·0028
$a = [HSCH_2COOH] = b = [JCH_2CONH_2] = [H_2SO_4] = 0·0750$.						
500	0·0590	0·0061	1·62	0·0072	0·0052	0·0034
1200	0·0477	0·0134	1·96	0·0063	0·0062	0·0028
2880	0·0258	0·0243	1·98	0·0088	0·0085	0·0031
4300	0·0159	0·0290	1·96	0·0115	0·0106	0·0033
						Im Mittel: 0·00315
$a = [HSCH_2COOH] = b = [JCH_2CONH_2] = 1/2[HJ] = 0·0750$.						
500	0·0591	0·0062	1·64	0·0072	0·0053	0·0034
1200	0·0470	0·0120	1·75	0·0066	0·0052	0·0029
2880	0·0255	0·0244	1·97	0·0090	0·0086	0·0031
4300	0·0159	0·0295	2·00	0·0115	0·0114	0·0033
						Im Mittel: 0·0032

Der Koeffizient C''_J der Tabelle 13 zeigt einen steigenden Gang, wie auch der aus den $(x)_R$-Werten in analoger Weise, $2(x)_R = (x)_J$, berechnete Koeffizient C''_R. Das Verhältnis k zeigt, dass die Reaktion überwiegend dem Schema (II) folgt, und der Koeffizient C'''_J zeigt auch

eine ziemlich gute Konstanz. Dass die Lösung extra sauer gemacht worden ist, hat andererseits keinen grösseren Einfluss auf die Geschwindigkeit der Umsetzung ausgeübt.

Zusammenfassend kann also von der Einwirkung der Thioglykolsäure auf das Jodacetamid angeführt werden, dass die Reaktion der Sulfidbildung (I) und der Disulfidbildung (II) beide vorkommen, und dass die erste in anfangs neutraler Lösung überwiegt, während die andere mehr ins Gewicht kommt, wenn die Lösung sauer ist, gleichzeitig mit einer erheblichen Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit, um in extra sauer gemachten Lösungen fast allein vorhanden zu sein. Es liegt hier nahe anzunehmen, dass die Einwirkung des Jodacetamids auf das Thioglykolsäureion dem Schema der Sulfidbildung (I) und die Einwirkung auf die undissoziierte Thioglykolsäure dem Schema der Disulfidbildung (II) folgt.

d) Präparatives.

Um auch in diesem Falle die aus den kinetischen Messungen gezogenen Folgerungen betreffs der Entstehung der Dithiodiglykolsäure unter gleichzeitiger Reduktion der Halogenester zu Kohlenwasserstoff zu bestätigen, wurden 5·6 g (0·06 Mol) Thioglykolsäure und 5·6 g (0·03 Mol) Jodacetamid in Wasser zu 50 cm³ gelöst und nach 8 Tagen bei Zimmertemperatur mit 6·3 cm³ 5·0 norm. Natronlauge versetzt. Wie bei dem Versuch mit Jodessigsäure wurden dann die flüchtigen Stoffe abdestilliert. Das Destillat verbrauchte zur Neutralisation 12·2 cm³ 1·0 norm. Natronlauge. Der Rückstand wurde in 25 cm³ Wasser gelöst und die Destillation wiederholt. Das neue Destillat verbrauchte 5 cm³ derselben Lauge. Die Destillate verbrauchten also zusammen zur Neutralisation 17·2 cm³ 1·0 norm. (0·017 Äquiv.) Natronlauge. Aus dieser Lösung wurde mit Silbernitrat 2·3 g Silberacetat erhalten. Der Rückstand bei der Destillation wurde in 25 cm³ 2 norm. Schwefelsäure gelöst, mit Äther extrahiert und nach freiwilligem Eindunsten der Ätherlösung 5·3 g einer Substanz erhalten, die sich der Analyse nach als unreine Dithiodiglykolsäure erwies. Sie wurde in Essigester gelöst und mit Benzol gefällt, und schmolz dann bei 106° bis 107°.

VII. Zusammenfassung.

Die Einwirkung der Thioglykolsäure auf Chloressigsäure oder Chloracetamid in gegen Neutralrot neutralen oder sauren Lösungen verläuft zu langsam, um kinetisch verfolgt werden zu können.

Aus Thioglykolsäure und Bromessigsäure oder Bromacetamid entsteht praktisch ausschliesslich das zu erwartende Sulfid, nämlich die Thiodiglykolsäure bzw. Thiodiglykolamidsäure. Die Reaktion ist indessen sehr langsam und daher nur einigermassen kinetisch messbar. Bei der Bromessigsäure verläuft sie ungefähr gleich schnell in neutralen wie in „halbsauren" Lösungen, um in stärker sauren Lösungen mit steigender Acidität langsamer zu werden. Bei dem Bromacetamid wird die Umsetzung um so langsamer, je saurer die Lösung ist, und in anfangs neutraler Lösung verläuft sie etwa doppelt so schnell wie bei der Bromessigsäure. Man darf vielleicht hieraus schliessen, dass von den vier möglichen Kombinationen:

$$'OCOCH_2SH + \text{Hal.}\,CH_2COO' \rightarrow 'OCOCH_2SCH_2COO' + H^{\cdot} + \text{Hal}'. \quad \text{(I a)}$$
$$'OCOCH_2SH + \text{Hal.}\,CH_2COOH \rightarrow 'OCOCH_2SCH_2COOH + H^{\cdot} + \text{Hal}'. \quad \text{(I b)}$$
$$HOCOCH_2SH + \text{Hal.}\,CH_2COO' \rightarrow HOCOCH_2SCH_2COO' + H^{\cdot} + \text{Hal}'. \quad \text{(I c)}$$
$$HOCOCH_2SH + \text{Hal.}\,CH_2COOH \rightarrow HOCOCH_2SCH_2COOH + H^{\cdot} + \text{Hal}'. \quad \text{(I d)}$$

besonders (I b) und dann (I a) für die Umsetzung günstig ist, während jedenfalls die undissoziierten Moleküle in (I d) nur sehr träge miteinander in dieser Weise reagieren.

Bei der Jodessigsäure resultiert die Umsetzung mit Thioglykolsäure zwar auch in Bildung von Thiodiglykolsäure, aber mit der Sulfidbildung konkurriert hier eine Oxydations-Reduktionsreaktion, indem der Haloidester zu einer Kohlenwasserstoffverbindung reduziert und das Mercaptan zu Disulfid oxydiert wird, d. h. Essigsäure, Jodwasserstoff und Dithiodiglykolsäure entstehen. Während die Sulfidbildung in neutraler Lösung überwiegt, kann in hinreichend sauren Lösungen die Oxydations-Reduktionsreaktion bis 90% der ganzen Umsetzung betragen, und da bei dieser Reaktion je 2 Mole Thioglykolsäure gleich schnell wie 1 Mol Jodessigsäure verschwinden, erscheint für sie der folgende Reaktionsmechanismus naheliegend:

$$HOCOCH_2SH + JCH_2COOH = HOCOCH_2SJ + CH_3COOH \ \text{(langsam)} \quad \text{(II a)}$$
$$HOCOCH_2SJ + HSCH_2COOH = HOCOCH_2SSCH_2COOH + HJ \ \text{(schnell)} \quad \text{(II b)}$$

oder bruttomässig:

$$2\,HOCOCH_2SH + JCH_2COOH = HOCOCH_2SSCH_2COOH + CH_3COOH + HJ. \quad \text{(II)}$$

Die zahlenmässigen Verhältnisse waren aber solche, dass rechnerisch die beiden konkurrierenden Reaktionen (I) und (II), die der Sulfidbildung und die der Disulfidbildung, berücksichtigt und dadurch auch ihre Geschwindigkeitskoeffizienten erhalten werden konnten. Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Sulfidbildung waren, wie bei der Bromessigsäure, ungefähr gleich gross für neutrale wie für „halbsaure"

Lösungen, um bei steigender Acidität dann sehr klein zu werden, während umgekehrt derselbe Koeffizient für die Bruttoreaktion (II) bis zu einer gewissen oberen Grenze stetig grösser wurde, je saurer die Lösung war. Die Bruttogeschwindigkeit der Umsetzung erreichte also mit steigender Acidität eine obere Grenze und dies dürfte insofern in Zusammenhang mit den Affinitätskonstanten der Mercapto- und Jodessigsäure stehen, als eine Vergrösserung der Wasserstoffionenkonzentration nicht mehr merkbar wird, wenn diese Konzentration gross genug ist, um die Dissoziation dieser Säuren praktisch vollständig zu verhindern. Eine spezifische Wirkung des Wasserstoffions auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist somit nicht anzunehmen. Was den Einfluss anderer Kationen betrifft, so scheint eine schwache Kationenkatalyse zu erwarten zu sein, insoweit eine Reaktion entsprechend der Kombination (Ia) mit im Spiele ist. In neutralen Lösungen konnte in der Tat bei der Jodessigsäure eine gewisse Einwirkung des Metallions konstatiert werden, indem der Geschwindigkeitskoeffizient bei den *Ba*-Salzen etwa 20 % grösser als bei den *Na*-Salzen war, während in sauren Lösungen ein solcher Effekt nicht zu erwarten und auch nicht zu bemerken war.

Bei dem Jodacetamid wurden ungefähr ähnliche Verhältnisse wie bei dem Bromacetamid betreffs der Sulfidbildung und wie bei der Jodessigsäure betreffs der Oxydations-Reduktionsreaktion gefunden. Die Geschwindigkeit dieser letzten Reaktion war aber so klein im Vergleich mit der Geschwindigkeit der Sulfidbildung, dass die Bruttogeschwindigkeit der Umsetzung in sauren Lösungen kleiner als in neutralen war, aber auch hier erreichte bald die Einwirkung des Wasserstoffions eine Grenze.

Berichtigung.

In der vorigen Mitteilung: Das Reaktionsvermögen der Mercaptidogruppe. I. (Z. physikal. Ch. (A) **157**, 242. 1931) steht S. 249 in der Tabelle 0·0046, statt 0·0038. S. 250 in der Tabelle 2 und den folgenden steht $(a-x)_{OH}$, statt $(x)_{OH}$. S. 253, 3. Zeile von oben, steht $-\ln\frac{z_0-1}{z_0-1}$, statt $-\ln\frac{z_0+1}{z_0-1}$.

Stockholm, Organisch-chemisches Laboratorium der Techn. Hochschule.
November 1932.

Zur photochemischen Kinetik der Jod-Oxalatreaktion. I.

Von

E. Abel, H. Schmid und K. Retter.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 7. 10. 32.)

Behufs Anschlusses an Messungen in einem Bereich extrem niedriger J'-Konzentration wird die photochemische Kinetik der Reaktion zwischen Jod und Oxalsäure innerhalb weiter Gehaltsgrenzen unter Gewähr durchgängiger Homogenisierung des Photolyten untersucht.

Die Untersuchung der Dunkelreaktion zwischen Jod und Oxalsäure

$$J_2 + (COOH)_2 = 2\,CO_2 + 2\,HJ$$

war Gegenstand einer vorausgegangenen Arbeit, über deren allgemeine Leitlinien der eine[1]) von uns vor kurzem berichtet hat, und deren numerische Ergebnisse demnächst zur Veröffentlichung gelangen werden. Hier sei nur wiederholt, dass im Dunkeln die Reaktion auf zwei Wegen verläuft, direkt (a) zwischen J_2 und Oxalation und indirekt (c) über unterjodige Säure (Hydrolysekonstante K_b), und zwar zwischen dieser und Oxalsäure bzw. Bioxalation. Demgemäss lautet die Geschwindigkeit v_D der Dunkelreaktion

$$v_D = [J_2]\left\{k_a[Ox'']\,^{2)} + K_b \frac{k_c[OxH_2] + k'_c[OxH']}{[H^{\cdot}][J']}\right\} = \left\{k_a + \frac{K_b}{K'_0}\frac{\frac{k_c}{K_0}[H^{\cdot}] + k'_c}{[J']}\right\}[J_2][Ox''],$$

wenn K_0 und K'_0 die erste und zweite Dissoziationskonstante der Oxalsäure ist; für 25°, bei welcher Temperatur die Dunkelreaktion bereits allzu langsam verläuft, um die Geschwindigkeitskoeffizienten scharf bestimmen zu können, kommen den letzteren zumindest in hinreichender Annäherung die Werte zu[3]):

$$k_a \sim 0{\cdot}009; \quad k_c \sim 1{\cdot}9 \cdot 10^3; \quad k'_c \sim 1{\cdot}8 \cdot 10^3.$$

Gleichwie die Dunkelreaktion war auch die Lichtreaktion zwischen den genannten Partnern schon mehrfach Gegenstand der Bearbeitung und der Diskussion[4]); die erstere hatte, wie auseinander-

---

[1]) E. Abel, Z. physikal. Ch. (A) **154**, 167. 1931. [2]) An Stelle der Symbole $[(COOH)_2]$, $[(COO)_2H']$, $[(COO)''_2]$, $((COO)_2H')$ und $((COO)''_2)$ werden die Symbole $[OxH_2]$, $[OxH']$, $[Ox'']$, (OxH') und (Ox'') gebraucht. [3]) Vgl. hierüber die in Kürze erscheinende Abhandlung. [4]) N. R. Dhar, Versl. Akad. Amsterdam Wet. **16**, 1097. 1916. **29**, 488. 1921. J. chem. Soc. London **111**, 707. 1918. Ann. Chim. (9) **11**, 130. 1919. J. chem. Soc. London **123**, 1856. 1923. A. Berthoud und H. Bellenot, Helv. chim. Acta **7**, 307. 1924. J. Chim. physique **21**, 308. 1924. F. Briers, D. L. Chapman und E. Walters, J. chem. Soc. London **1926**, I, 562. A. Berthoud und M. G. Nicolet, Z. physikal. Ch. **120**, 174. 1926. A. K. Bhattacharya und N. R. Dhar, J. Indian chem. Soc. **6**, 197, 473. 1929. A. Berthoud, Trans. Farad. Soc. **27**, 484. 1931. K. W. Young und D. W. G. Style, Trans. Farad.

gesetzt, bei näherer und umfänglicherer Untersuchung denn doch ein wesentlich erweitertes, ja andersartiges Bild entrollt, als bisher angenommen worden war; in Verfolg dieser Ergebnisse schien uns auch die Lichtreaktion einer erneuten Bearbeitung bedürftig, die insbesondere dem Doppelweg der Dunkelreaktion nun auch im Lichte nachgehen sollte. Diesbezügliche noch im Gange befindliche Versuche in einem Bereich extrem niedriger J'-Konzentration erheischten — bei zunächst vollständiger Absorption der einfallenden Strahlung und Konstanz der Strahlungsintensität — zur Erzielung näherer Einsichtnahme die Gewähr durchgängiger Homogenisierung des Photolyten, und da auch für den bisher untersuchten Bereich eine solche Voraussetzung, wenigstens soweit die Literatur[1]) erkennen lässt, nicht sichergestellt zu sein schien, so mussten wir behufs geeigneten Anschlusses unserer Ergebnisse auch hier Messungen vornehmen; wir stellen diese im folgenden zusammen, zumal sie sich auf erheblich weitere Konzentrationsgebiete erstrecken, als dies bei vorliegender Reaktion bisher der Fall gewesen.

Versuchsanordnung.

Zwecks möglichst günstiger Ausnutzung der Strahlungsenergie war die Apparatur so gebaut[2]), dass der Photolyt die zentral angeordnete Lichtquelle in zylindrischer Fassung umgab. Als Lichtquelle diente ein „Quecksilberdampfeinsteckbrenner" aus Quarz von Heraeus, der mit einer Stromstärke von 3 Amp. bei einer Klemmenspannung von 90 Volt betrieben wurde; die Konstanz der Betriebsenergie wurde dauernd kontrolliert. Die Quecksilberlampe L passte mittels Schliffes in ein zylindrisches Gefäss Q aus Quarz (Fig. 1); dieses war durch die Wand W in zwei zylindrische Räume Z_1 und Z_2 geteilt; durch den Innenraum Z_1 zirkulierte Wasser zur ständigen Kühlung der Lampe, der Aussenraum Z_2 diente zur Aufnahme der Lichtfilterlösungen (Schichtdicke 1 cm). Den zylindrischen Raum R zwischen dem äusseren Mantel dieses Quarzzylinders und einer auf denselben aufgeschliffenen Glocke (G) (aus Jenaer Glas) füllte der Photolyt. Der Abstand der Mittellinie der Quecksilberlampe von der Innenmantelfläche des Reaktionsgefässes betrug 2·8 cm, von der äusseren Mantelfläche 6·0 cm; Höhe des Reaktionsgefässes

Soc. **27**, 493. 1931. A. J. ALLMAND und K. W. YOUNG, Trans. Farad. Soc. **27**, 515. 1931. B. K. MUKERJI und N. R. DHAR, J. physical Chem. **35**, 1790. 1931. Siehe auch J. PERRIN, Ann. Physique (9) **11**, 147. 1919.

[1]) In der eingehendsten Untersuchung, jener von A. BERTHOUD und H. BELLENOT (loc. cit.), wird gerade das entgegengesetzte Extrem, Ausschluss jeglicher Homogenisierung, angestrebt. Vgl. auch K. W. YOUNG und D. W. G. STYLE, loc. cit. sowie A. J. ALLMAND und K. W. YOUNG, loc. cit. [2]) Lediglich die Versuche Tabelle 1 sind wohl im gleichen Reaktionsgefäss und mit Quecksilberlicht, aber mit anderer Lampe und unter anderer Bestrahlungsanordnung durchgeführt.

10 cm, Volumen etwa 900 cm³. Der Tubus T diente zur Füllung und zur Probeentnahme sowie zur Einsetzung eines Thermometers. Der Photolyt wurde durch einen Glasrührer (S), der mittels einer geeigneten mechanischen Vorrichtung in gleichmässiger vertikaler Bewegung gehalten war, unausgesetzt durchgerührt; zur Vermeidung jeglichen Jodverlustes[1]) war die Reaktionsflüssigkeit gegen die Umgebung sorgfältig abgeschlossen, und zwar durch die aufgeschliffene Glaskappe K, die in dauernd gesättigte Jodlösung tauchte; mit der gleichen Lösung war auch die Tulpe P des Rührers beschickt. Die ganze Apparatur ruhte mittels Schliffes in einem gleichfalls zylindrischen Glasthermostaten Th; seine Wasserfüllung diente gleichzeitig für die Quecksilberlampe als Kühlflüssigkeit, indem dieselbe mittels einer Zentrifugalpumpe durch die Räume Z_1 und Th und durch einen zweiten, auf konstante und regulierbare Temperatur gehaltenen Thermostaten zirkulieren gelassen wurde. Die Reaktionstemperatur war 25° C.

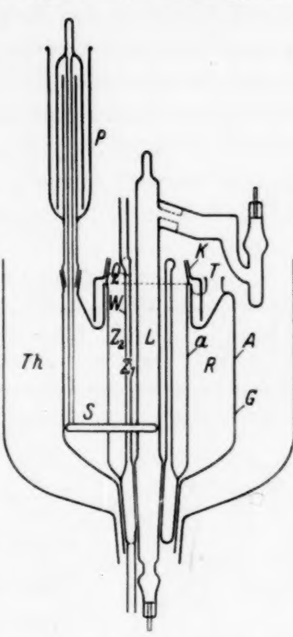


Fig. 1.

Die Reaktion wurde bei ungefiltertem und bei gefiltertem Quecksilberlicht (3650 und 4050 Å) verfolgt. Als Filterflüssigkeit diente für die erstere Wellenlänge eine Lösung von 0·03 g Diamantfuchsin in 100 cm³ Wasser, für die letztere eine Lösung von 0·03 g Diamantfuchsin I und 4 g Chininhydrochlorid in 100 cm³ 96%igem Alkohol[2]).

Die für die Reaktion verwendeten Substanzen waren Merckscher Provenienz, pro analysi; Jod, doppelt sublimiert; doppelt destilliertes Lösungswasser.

Die zeitliche Verfolgung der Reaktion geschah — ungleich der der Dunkelreaktion — an Hand der Jodabnahme (Titration mit Thiosulfat), die unter den hier eingehaltenen Bedingungen der Messung von CO_2 überlegen war; gestoppt wurde durch Zusatz von KJ (vgl. weiter unten) oder durch überschüssige (und gestellte) Thiosulfatlösung. Auf möglichste Exaktheit aller Bestimmungen (Vermeidung von Jodverlusten auch bei den Entnahmen usw.) wurde besonderes Gewicht gelegt.

A. Ungefiltertes Quecksilberlicht.

1. Variation des Jodgehalts.

A. Berthoud und H. Bellenot[3]) haben bei Versuchen unter Durchmischung, also unter Homogenisierung ihres Photolyten die von ihnen erwartete Ordnung Null in bezug auf Jod — bei praktischer Kon-

[1]) Die Apparatur war auf „Joddichtigkeit" geprüft. [2]) Chr. Winther, Z. Elektrochem. **19**, 389. 1913. [3]) Siehe insbesondere J. Chim. physique, loc. cit., S. **336**.

stanz der Jodionenkonzentration — nicht zu realisieren vermocht. Für uns war die Erzielung einer solchen Unabhängigkeit vom Jodgehalt besonders wesentlich, da sie uns — im Sinne der von den beiden Forschern angegebenen photochemischen Geschwindigkeitsgleichung — die Sicherstellung tatsächlicher Homogenisierung des Photolyten gab. Freilich konnte der Natur der Sache nach nur **starke** Variation des Jodgehalts diese Gewähr bieten, und so haben wir in dieser Hinsicht unter verschiedenen Bestrahlungsverhältnissen[1]) zwei voneinander unabhängige Versuchsreihen (Tabelle 1 und 2) durchgeführt, innerhalb deren bei möglichst gleichbleibenden Verhältnissen der Jodgehalt weitgehend variiert wurde[2]), und zwar der (analytische) Jodanfangsgehalt $(J_2)_0$ (Tabelle 1) 1:30 bzw. (Tabelle 2) 1:5, dessen mittlerer Intervall-

Tabelle 1. $(KJ) = 0·0500$; $(Ox'') = 0·400$.

Versuch Nr.	$(J_2)_0 \cdot 10^4$	$\varDelta t$ [3]) Std.	$(J_2)_m$ ($\doteq [J'_3]_m$) $\cdot 10^4$	$\varDelta(J_2) \cdot 10^4$ [4])	$\varDelta(J_2)_L \cdot 10^4$ [4])	$[J']_m \cdot 10^2$	$\varDelta(J_2)_L \cdot [J']_m \cdot 10^5$
4	4·98	1	2·82	3·29	3·27	5·02	1·64
		1	7·53	3·98	3·94	4·97	1·97
10	9·90	1	3·77	3·53	3·50	5·08	1·77
		0·5	1·22	3·06[5])	3·06[5])	5·16	1·58
		1	27·0	3·60	3·43	4·80	1·65
11	29·7	1	22·6	5·10	4·82	4·90	2·37
		1	19·0	3·95	3·84	5·05	1·94
		1	55·5	4·10	3·73	4·55	1·69
29	59·5	1	51·2	4·50	4·14	4·65	1·93
		1	47·8	4·80	4·50	4·75	2·14
30	150·0	2	143·6	4·50	3·50	3·72	1·30[6])

[1]) Vgl. S. 54, Anm. 2. Die Zahlen der Tabelle 1 sind daher mit den numerischen Ergebnissen der Tabelle 2 und denen der folgenden Tabellen nicht unmittelbar vergleichbar. [2]) Die Versuchsbedingungen sind so gewählt, dass das Ausmass der Dunkelreaktion möglichst zurücktritt; dieses hält sich in der Tat, wie sich leicht ergibt (vgl. bezüglich Tabelle 2 auch S. 64), mit Ausnahme von Versuch Nr. 30, woselbst es 22% erreicht, in recht engen Grenzen (1·5 bis 9%); die diesbezüglich korrigierten Werte finden sich unter $(\varDelta J_2)_L$. — Der bei Veränderung des Jodgehalts unvermeidlichen (mässigen) Veränderung der Jodionenkonzentration trägt, den späteren Ergebnissen vorgreifend, die letzte Vertikal- bzw. Horizontalkolumne Rechnung. [3]) Gezählt von der 4. Minute, dem Zeitpunkt der jeweils ersten Titration. [4]) Bezogen auf $\varDelta t = 1$ Stunde. [5]) Man beachte, wie weitgehend hier Jod bereits verbraucht ist. [6]) Im Hinblick auf die doch schon einigermassen erhebliche Rolle, die hier die Dunkelreaktion spielt (vgl. obige Anm. 2), ist die erste Dezimalstelle naturgemäss unsicher.

Tabelle 2. $(KJ) = 0·0500$; $(Ox'') = 0·400$.

Versuch Nr.	2		5		6	
$(J_2)_0$	0·00300		0·00600		0·01500	
$(J_2)_m$ $(\doteq [J'_3]_m)$	0·0022		0·0051		0·0138	
$[J']_m$	0·0495		0·0467		0·0385	
$[J_2]_m \cdot 10^5$	6·1		15·1		49·1	
t in Minuten	$(J_2) \cdot 10^4$	$\frac{\Delta(J_2)}{\Delta t} \cdot 10^5$	$(J_2) \cdot 10^4$	$\frac{\Delta(J_2)}{\Delta t} \cdot 10^5$	$(J_2) \cdot 10^4$	$\frac{\Delta(J_2)}{\Delta t} \cdot 10^5$
0	30·0	—	60·00	—	150·00	—
10	28·77	1·23	—	—	—	—
30	25·63	1·57	55·70	1·43	143·30	2·24
50	22·55	1·54	—	—	—	—
60	—	—	51·40	1·43	—	—
65	—	—	—	—	137·30	1·72
70	19·45	1·55	—	—	—	—
90	16·31	1·57	46·50	1·63	132·80	1·80
110	13·41	1·45	—	—	—	—
120	—	—	42·10	1·47	127·20	1·86
150	—	—	37·63	1·50	121·40	1·93
180	—	—	33·05	1·53	115·00	2·13
Mittel	—	1·49	—	1·50	—	1·89
$\left(\frac{\Delta(J_2)}{\Delta t}\right)_{m, L} \cdot 10^5$ . . .	—	1·47	—	1·45	—	1·72
$\left(\frac{\Delta(J_2)}{\Delta t}\right)_{m, L} \cdot [J']_m \cdot 10^7$	—	7·3	—	6·8	—	6·6

gehalt $(J_2)_m$ 1:120 bzw. 1:10, $[J_2]_m$ [1]) 1:160 bzw. 1:14, $[J'_3]_m$ 1:115 bzw. 1:9.

Innerhalb dieses weiten Variationsbereichs zeigte sich die photochemische Reaktionsgeschwindigkeit bei praktisch konstantem $[J']$ vom Jodgehalt oder — exakter gesprochen — sowohl von der J_2- als von der J'_3-Konzentration in der Tat unabhängig. Dass der gleiche Befund natürlich auch innerhalb jeweils desselben Versuchs zum Ausdruck kommen muss, ist selbstverständlich. Die angestrebte Voraussetzung erwies sich also als erfüllt [2]).

---

[1]) Berechnet aus dem J_2—J'_3-Gleichgewicht $K_J = 0·00138$. — Eckige Klammerung bedeutet die tatsächliche, runde Klammerung die analytische Konzentration (Gramm-Formelgewicht pro Liter). [2]) Würde Jod, J_2 oder J'_3, in den dem photochemischen Primärvorgang nachfolgenden Reaktionsweg irgendwie zeitbestimmend eingreifen, was ja denkbar erscheint, so könnte eine solche Unabhängigkeit auch bei vollkommener Homogenisierung und vollständiger Absorption nicht vorliegen; diese Möglichkeit scheidet also aus. Vgl. ferner S. 60, Anm. 2.

2. Variation des Oxalatgehalts.

Tabelle 3 bestätigt die bereits bekannte Proportionalität zwischen photochemischer Reaktionsgeschwindigkeit und der (Kalium-) Oxalatkonzentration, bei Variation der letzteren im Verhältnis 1 : 40[1]).

Tabelle 3. $(J_2) = 0{\cdot}00300$; $(KJ) = 0{\cdot}0100$; $[J']_0 = 0{\cdot}00747$.

Versuch Nr.	8	7	9	1	
$[Ox'']$[2]	0·0100	0·0500	0·100	0·400	
$v \cdot 10^5$	0·233	1·20	2·28	9·20	
$\frac{v}{[Ox'']} \cdot 10^4$	2·33	2·40	2·28	2·30	Mittel: 2·30

3. Variation des Jodidgehalts.

Nicht vollends zu Recht scheint die bisher angenommene Beziehung zu bestehen, die die Abhängigkeit der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit vom Jodidgehalt betrifft. Im Bereich etwa ab $[J'] > 0{\cdot}001$ sind allerdings Geschwindigkeit und $[J']$ in der Tat einander praktisch verkehrt proportional (Tabelle 4; Variation im Verhältnis 1 : 24), und zwar ergibt sich unter unseren Bestrahlungsverhältnissen:

$$v_{[Ox'']=0{\cdot}400} \cdot [J'] = 7{\cdot}6 \cdot 10^{-7},$$

mithin

$$v = -\frac{d(J_2)}{dt} = \frac{7{\cdot}6 \cdot 10^{-7}}{0{\cdot}400} \frac{[Ox'']}{[J']} = 1{\cdot}9 \cdot 10^{-6} \frac{[Ox'']}{[J']} = \gamma_1 \frac{[Ox'']}{[J']}.$$

Tabelle 4. $(J_2) = 0{\cdot}0030$; $(Ox'') = 0{\cdot}400$.

Versuch Nr.	1	2	26	27	3	
(J')	0·0100	0·0500	0·100	0·150	0·200	
$[J']_m$	0·0083	0·0495	0·097	0·147	0·197	
$v \cdot 10^5$	9·20	1·51	0·788	0·524	0·406	
$v \cdot [J']_m \cdot 10^7$	7·62	7·46	7·63	7·70	8·00	Mittel: 7·60

Sind die Anfangskonzentrationen von Jod, Oxalat und Jodid a, b und c, und ist x die der Zeit t zugeordnete (J')-Konzentration, so gibt Integration obiger Differentialgleichung, soweit b im Überschuss vorhanden, also als konstant angesehen werden kann:

$$\gamma_1 = \frac{a}{b} \frac{\Delta_p(J_2)}{\Delta t} (c + \Delta_T(J_2)_1 + \Delta_T(J_2)_2),$$

[1]) Dank der Einflusslosigkeit von Jod (vgl. oben) konnte hier wie im folgenden die Reaktionsgeschwindigkeit v ohne Einbusse an Genauigkeit vielfach durch Differenzenbildung $\frac{\Delta(J_2)}{\Delta t}$ ermittelt werden.

[2]) Bei Zusatz von Oxalat ist $[Ox''] \doteq (Ox'')$.

wenn Δ_T die den Zeiten t_1 und t_2 zugeordnete (totale), Δ_p die dem Zeitintervall $\Delta t (= t_2 - t_1)$ zugeordnete (partielle) Jodabnahme bedeutet; $a \left(= \frac{[J']_t}{(J')_t} \right)$ über den betreffenden Reaktionsbereich gemittelt; vgl. Tabelle 5.

Tabelle 5.

Versuch Nr. 1. $(J_2) = 0{\cdot}00300$; $(KJ) = 0{\cdot}0100$; $(Ox'') = 0{\cdot}400$.

t	$(J_2) \cdot 10^4$	$\frac{\Delta_p (J_2)}{\Delta t}$	a	$\gamma_1 b \cdot 10^8$
0	30·00	—	—	—
3	26·80	1·07	0·763	84
10	20·80	0·86	0·815	79
15	16·60	0·84	0·870	89
20	13·20	0·68	0·901	80
25½	9·68	0·64	0·925	81
31	6·74	0·535	0·975	74
36½	3·82	0·535	0·997	79
				Mittel: 81

$$\gamma_1 = \frac{81 \cdot 10^{-8}}{0{\cdot}400} = 2{\cdot}02 \cdot 10^{-6}$$

Eine Zusammenstellung der γ_1-Werte gibt Tabelle 6.

Tabelle 6.

Versuch Nr.	(J_2)	(J')	(Ox'')	$\gamma_1 \cdot 10^6$
15	0·00185	0·0100	0·100	1·96
8	0·00300	0·0100	0·0100	2·00
7	0·00300	0·0100	0·0500	2·11
9	0·00300	0·0100	0·100	2·10
1	0·00300	0·0100	0·400	2·02
2	0·00300	0·0500	0·400	1·82
5	0·00600	0·0500	0·400	1·70[1]
6	0·01500	0·0500	0·400	1·65[1]
26	0·00300	0·100	0·400	1·91
27	0·00300	0·150	0·400	1·92
3	0·00300	0·200	0·400	2·00
				Mittel: 1·9(3)

Bei sehr kleinem J' (etwa $[J'] < 0{\cdot}001$) scheint indessen obige J'-Beziehung ihre Gültigkeit einzubüssen. Wir haben Versuche unternommen, die bei Ausschaltung anfänglichen Jodidzusatzes dank möglichst langsamer Umsetzungsgeschwindigkeit einen halbwegs

[1]) Etwas unsicher im Hinblick auf die Unsicherheit des Betrages der hier nicht ganz vernachlässigbaren Dunkelreaktion (vgl. Tabelle 2).

sicheren Einblick in den Anfangsverlauf gestatten; geringe Oxalatkonzentration (Tabelle 7) bzw. Vorlage von Bioxalat (Tabelle 8) schafft solche Bedingungen. Dann erweist sich γ_1, berechnet für $c=0$ und bei Zählung ab Reaktionsbeginn, nach

$$\gamma_1 = \frac{a}{b} \frac{(\varDelta_t (J_2))^2}{t},$$

nicht mehr als vom Anfang an konstant (Kolumne: $\gamma_2 = 0$), sondern steigt erst allmählich zu Konstanz an, was so ausgelegt werden könnte, dass dem $[J']$ eine additive Konstante γ_2 vorangesetzt werden müsste (Tabellen 7 und 8, letzte Kolumne), die in ihrem Betrage ($\sim 1 \cdot 10^{-4}$) allerdings von solcher Grössenordnung ist, dass sie bei irgend grösserem J'-Gehalt nicht in Erscheinung zu treten vermag. Die solcherart sich darbietende Beziehung

$$v = \gamma_1 \frac{[Ox'']}{\gamma_2 + [J']},$$

die mit einiger Sicherheit ja doch nur für den J'-Bereich etwa $0{\cdot}001 > [J'] > \gamma_2$ erfassbar wird, kann indessen folgende Deutung erfahren. Es ist offenbar unter unseren Versuchsbedingungen, also bei relativ zur primären Lichtreaktion hinreichend schneller Homogenisierung des Photolyten, konstanter Strahlungsintensität und vollkommener Strahlungsabsorption, das Mass der vom Photolyten seitens der Molekülgattung J_2 in der Zeiteinheit absorbierten Einstein[1]):

$$\frac{\varkappa [J_2]}{\varkappa [J_2] + \varkappa' [J_3']} = \frac{\varkappa}{\varkappa + \frac{\varkappa'}{K_b} [J']} {}^{2)} = \frac{K_b \frac{\varkappa}{\varkappa'}}{K_b \frac{\varkappa}{\varkappa'} + [J']},$$

wenn $\varkappa$ und $\varkappa'$ die (mittleren) Absorptionskoeffizienten der beiden absorbierenden Molekülgattungen J_2 und J_3' sind; daher gilt in Verfolg des von A. Berthoud und H. Bellenot[3]) dargelegten Mechanismus für den quasistationären[4]) Zustand (s):

---

[1]) Vgl. M. Bodenstein und C. Wagner, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 456. 1929. [2]) Man erkennt, dass bei solcher Aufteilung der Strahlung zwischen mehreren absorbierenden Molekülgattungen selbst bei vollständiger Homogenisierung des Photolyten nur dann Unabhängigkeit von der Konzentration der photochemisch wirksamen Molekülgattung im Falle vollkommener Strahlungsabsorption vorliegen kann, wenn die Konzentrationen sämtlicher (praktisch) absorbierender Molekülgattungen einander proportional sind, wobei der Proportionalitätsfaktor von den Konzentrationen der (praktisch) nichtabsorbierenden Molekülgattungen abhängig ist. [3]) A. Berthoud und H. Bellenot, loc. cit. [4]) Vgl. E. Abel, Z. physikal. Ch. **136**, 161. 1928.

$$\frac{K_b \frac{\varkappa}{\varkappa'}}{K_b \frac{\varkappa}{\varkappa'} + [J']} = \mathrm{prop}_1 [Ox''][J]_s + \mathrm{prop}_2 [J]_s^2 [J'],$$

wobei im Hinblick auf die Proportionalität zwischen der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit und $[Ox'']$ (vgl. oben) der erste Term offenbar praktisch vernachlässigbar ist, so dass

$$[J]_s \doteq \mathrm{prop}_3 \sqrt{\frac{1}{\left(K_b \frac{\varkappa}{\varkappa'} + [J']\right)[J']}}$$

und
$$v = \mathrm{prop}_4 [Ox''][J]_s = \mathrm{prop}_5 \frac{[Ox'']}{\sqrt{\left(K_b \frac{\varkappa}{\varkappa'} + [J']\right)[J']}},$$

welcher Ausdruck für $K_b \frac{\varkappa}{\varkappa'} < [J']$ übergeht in:

$$v \doteq \mathrm{prop}_5 \frac{[Ox'']}{\frac{1}{2} K_b \frac{\varkappa}{\varkappa'} + [J']};$$

für den eben noch erfassbaren Reaktionsbereich wäre sonach

$$\gamma_2 = \frac{1}{2} K_b \frac{\varkappa}{\varkappa'}.$$

Eine Sicherstellung wird wohl erst erfolgen können, sobald der noch tieferliegende Bereich $[J'] \gtrsim K_b \frac{\varkappa}{\varkappa'}$, den der eine[1]) von uns bereits im Hinblick auf die Dunkelreaktion durch den Kunstgriff des Zusatzes von Jodsäure zugänglich gemacht hat, nun auch im Licht untersucht ist[2]).

Tabelle 7[3]). Versuch Nr. 33. $(J_2) = 0·00084$; $(Ox'') = 0·00100$.

t	$\Delta_\tau (J_2) \cdot 10^4$	$[Ox'']_m \cdot 10^4$	α_m	$\gamma_1 \cdot 10^6$ [4])	
				$\gamma_2 = 0$	$\gamma_2 = 1 \cdot 10^{-4}$
8	1·12	9·4	0·72	1·2	2·7
15	1·75	9·1	0·72	1·6	2·9
30	2·75	8·6	0·78	2·3	3·4
45	3·50	8·3	0·73	2·4	3·3

---

1) E. Abel, loc. cit. 2) Siehe S. 54. 3) Von den berechneten Werten (vgl. Tabelle 6 und 9) weichen hier die γ_1-Werte etwas ab; auf die Grössenordnung von γ_2 hat dies keinen Belang. 4) Unter Einsetzung der jeweilig mittleren (Ox'')-Konzentration.

Tabelle 8[1]). Versuch Nr. 32. $(J_2) = 0·000725$; (OxH')[2]) $= 0·055$.

t	$(J_2)\cdot 10^4$	$\Delta_t(J_2)\cdot 10^4$	α_m	$\Sigma\gamma_1[Ox]\cdot 10^9$ [3])	
				$\gamma_2 = 0$	$\gamma_2 = 1\cdot 10^{-4}$
0	7·25	—	—	—	—
2	6·65	0·60	0·70	1·3	4·3
12	4·93	2·32	0·77	3·5	5·4
22	3·99	3·26	0·83	4·0	5·5
32	3·36	3·89	0·86	4·1	5·3
42	2·68	4·57	0·78	3·9	5·0
62	1·84	5·41	0·93	4·4	5·3

4. Variation des Bioxalat- und Oxalsäuregehalts.

Sofern neben Oxalation Ox'' auch die beiden anderen „Oxalsäureformen" OxH' und OxH_2 Anteil an der Reaktionsgeschwindigkeit haben, so darf von vornherein erwartet werden, dass eine solche Wirksamkeit je durch Parallelschaltung zu dem über Ox'' führenden Weg zustande kommt, dass also — für irgend grössere J'-Konzentration — der Ansatz gilt:

$$v = -\frac{d(J_2)}{dt} = \frac{\gamma_1}{[J']}\{[Ox''] + \gamma_1'[OxH'] + \gamma_1''[OxH_2]\}.$$

Versuche mit alleinigem Zusatz von Bioxalat, die noch am ehesten γ_1' herauszuschälen erlauben, sind in Tabelle 9 enthalten; dann wird v unter Einführung der (klassischen) „Dissoziationskonstante"

$$_cK_0' = \frac{[Ox''][H^{\cdot}]}{[OxH']} = \frac{[Ox'']^2}{[OxH']}\ ^{4)}$$

$$v = \frac{\gamma_1}{[J']}\sqrt{[OxH']}\left(\sqrt{_cK_0'} + \gamma_1'\sqrt{[OxH']}\right),$$

und die Sicherheit der Kenntnis von γ_1' ist, wie man sieht, geknüpft an die Sicherheit der Kenntnis von $_cK_0'$ in Abhängigkeit von der Photolytzusammensetzung. Diese Abhängigkeit ist für KBr (I)- bzw. KCl (II)-Lösungen bekannt:

$$\log {_cK_0'} = -4·147 + 1·21\sqrt{\mu} - 0·65\mu\ ^{5)} \qquad \text{(I)}$$

bzw.

$$\log {_cK_0'} = -4·143 + 0·81\sqrt{\mu} - 0·39\mu\ ^{6)} \qquad \text{(II)}$$

(μ = Ionenstärke), und soweit wir diese Beziehungen auf die hier vorliegenden Verhältnisse zu übertragen berechtigt sind, ergeben sich

---

[1]) Vgl. S. 61, Anm. 3. [2]) $[OxH'] \doteq (OxH')$. [3]) Kurze Schreibweise für $\gamma_1[Ox''] + \gamma_1\gamma_1'[OxH']$; vgl. S. 63. [4]) Die Gleichheit von $[Ox'']$ und $[H^{\cdot}]$ wird unter den Versuchsverhältnissen durch die während der Reaktion gebildete Oxalsäure praktisch nicht beeinträchtigt. [5]) R. O. Griffith, A. MacKeown und A. G. Winn, Trans. Farad. Soc. **28**, 107. 1932. [6]) H. M. Dawson, Ch. R. Hoskins und J. E. Smith, J. chem. Soc. London **1929**, 1884. H. M. Dawson und J. E. Smith, J. chem. Soc. London **1929**, 2530. **1930**, 79.

für γ_1' die in der Tabelle 9 verzeichneten Werte, die sicherlich der Wahrheit zumindest nahe kommen dürften; demnach wird $\gamma_1' = 0{\cdot}03$, also die photochemische Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen Jod und Bioxalat unter unseren Versuchsbedingungen: $\gamma_1 \gamma_1' = 6 \cdot 10^{-8}$. Bei gleicher Konzentration beträgt sohin das Reaktionsausmass auf dem Wege über Bioxalat nur etwa 3% des Ausmasses über Oxalat.

Tabelle 9. $(J_2) = 0{\cdot}00300$.

Vers. Nr.	(OxH')	(J')	$[J']_0$	$v_0 \cdot 10^6$	μ	${}_rK_0' \cdot 10^4$		γ_1'	
						I	II	I	II
13	0·060	0·0100	0·0074	1·13	0·07	1·34	1·10	0·026	0·030
15	0·300	0·0050	0·0030	8·7	0·305	2·09	1·59	(0·019	0·022) [1]
12	0·300	0·0100	0·0074	4·5	0·31	2·11	1·60	0·032	0·035
14	0·300	0·0500	0·0470	0·67	0·35	2·19	1·65	0·028	0·032

Bei alleiniger Gegenwart von Oxalsäure konnte eine photochemische Reaktionsgeschwindigkeit überhaupt nicht nachgewiesen werden, γ_1'' ist also praktisch gleich Null. Unter den von uns eingehaltenen apparaturlichen Bedingungen reagieren mithin auch[2]) im Lichte Jod und Oxalsäure nicht bzw. nicht merklich[3]).

Bei allen bisherigen Versuchen waren, wie bereits bemerkt, die Strahlungsverhältnisse und die Photolytzusammensetzung behufs möglichster Sicherstellung der obwaltenden Gesetzmässigkeiten so gewählt, dass die Dunkelreaktion praktisch vernachlässigbar wird. Über ihr Ausmass orientiert nachstehende Bemerkung: Das Verhältnis des indirekten (über *HJO* verlaufenden) Anteils zum direkten Anteil ist nach den eingangs gegebenen Formulierungen

$$\left(\frac{-\Delta(J_2)_{\text{indirekt}}}{-\Delta(J_2)_{\text{direkt}}}\right)_{\text{dunkel}} = \frac{K_b k_c'}{K_0' k_a} \cdot \frac{1}{[J']} \doteq \frac{10^{-3}}{[J']},$$

und da bei unseren Messungen (mit Ausnahme der beiden anfänglich

[1]) Das niedrige Niveau von $[J']$ macht diesen Versuch ein wenig unsicher. [2]) Vgl. S. 53. [3]) Bei Gegenwart von Oxalsäure ($H^{\cdot}$-Ion) wird im Licht das Reaktionsbild leicht durch den photochemischen Umsatz zwischen (Luft-) Sauerstoff und Jodion getrübt. Zur Schaffung klarer Verhältnisse ist Ausschluss von Luft erforderlich, was wir durch Füllung der ganzen Apparatur mit CO_2 erreichten; von der Wirkungslosigkeit der Kohlensäure haben wir uns durch eigene Versuche überzeugt. — Bei Ausschluss von Oxalsäure (Gegenwart von Bioxalat oder Oxalat) erwiesen sich derartige Vorsichtsmassregeln nicht als nötig.

J'-freien Versuche[1])) $[J'] > 7 \cdot 10^{-3}$, so beträgt hier der indirekte Dunkelanteil nur wenige Prozente des direkten. Dieser letztere aber verhält sich zum Ausmass der Lichtreaktion[2]):

$$\frac{-\varDelta(J_2)_{\text{dunkel (direkt)}}}{-\varDelta(J_2)_{\text{Licht}}} = \frac{k_a[J_2][J']}{\gamma_1} = \frac{k_a K_J [J_3']}{\gamma_1} \doteq \frac{9 \cdot 10^{-3} \cdot 1{\cdot}38 \cdot 10^{-3}}{1{\cdot}9 \cdot 10^{-6}} [J_3'] \doteq 7\,[J_3'],$$

d. h. bei unseren Versuchen ist der Anteil der Dunkelreaktion — abgesehen von etwa Versuch Nr. 5 und 6, wo er einige wenige Prozente erreicht — kaum 2% des Ausmasses der Lichtreaktion, da sonst durchweg $[J_3'] (< (J_2)) < 3 \cdot 10^{-3}$. Der Dunkelvorgang tritt also bei unseren im ungefilterten Licht ausgeführten Messungen gegenüber dem Lichtvorgang in der Tat vollends zurück; im übrigen nimmt das angegebene Verhältnis im Hinblick auf die verschiedene Rolle, die der Jodgehalt im Dunkeln und im Licht spielt, bei Fortschritt der Reaktion noch weiterhin ab.

B. Gefiltertes Quecksilberlicht.

$\lambda = 3660$ Å; $\lambda = 4050$ Å.

Dass auch bei (praktisch) monochromatischer Strahlung die Reaktionsgeschwindigkeit der gleichen Gesetzmässigkeit folgt wie bei ungefilterter Strahlung, geht aus den Tabellen 10 und 11 hervor. Da die Filterung die Intensität der Strahlung schwächt, ist hier neben der Lichtreaktion (v_L) die Dunkelreaktion (v_D) nicht mehr zu vernachlässigen; der Anteil der letzteren — bei $\lambda = 3660$ Å etwa 20%, bei $\lambda = 4050$ Å etwa 40% —, berechnet nach den eingangs gegebenen Daten, wurde von der gefundenen Gesamtgeschwindigkeit Σv in Abzug gebracht.

Die photochemische Reaktionsgeschwindigkeit ist natürlich auch unter diesen Verhältnissen unabhängig vom Jod- ($[J_2]$- bzw. $[J_3']$-) Gehalt; sie ist ferner auch hier proportional der Oxalationkonzentration und — bei irgend erheblichem Jodidgehalt[3]) — der Jodionkonzentration (praktisch) verkehrt proportional, wie die Konstanz von (γ_1) (Tabelle 10[3])) bzw. von γ_1 (Tabelle 11) $\left(= \frac{v_L[J']}{[Ox'']}\right)$ zeigt, wobei wieder für möglichst weitgehende Variation der Versuchsverhältnisse Sorge getragen wurde. Auch unter den vorliegenden Bedingungen ist bei sehr kleiner J'-Konzentration (Tabelle 10, Versuch Nr. 22 und 20) die Geschwindigkeit kleiner, als der genannten Gesetz-

---

[1]) Hier ist aber das Ausmass der direkten Dunkelreaktion ganz besonders gering (vgl. das Folgende). [2]) Unter Vernachlässigung des photochemischen Weganteils über OxH'. [3]) Versuche Tabelle 10, untere Hälfte.

mässigkeit entspricht, wieder also lassen sich (vgl. S. 59ff.) in dem eben noch erfassbaren Bereich etwa $0·001 > [J'] > \gamma_2$ die Ergebnisse durch Zufügung eines additiven Gliedes zu $[J']$ wiedergeben, dessen Betrag auch hier $\sim 1 \cdot 10^{-4}$ ist, wodurch befriedigende Konstanz von γ_1 (Tabelle 10) $\left(= \frac{v_L([J'] + \gamma_2)}{[Ox'']}\right)$ erzielt wird[1]).

Für die Molekülgattung OxH' ergab sich unter diesen Versuchsverhältnissen kein messbarer Reaktionsanteil, ebensowenig für OxH_2.

Tabelle 10. $\lambda = 3660$ Å.

Vers. Nr.	$(J_2)_0 \cdot 10^4$	$(J')_0$	$(Ox'')_0$	$[J_2]_m \cdot 10^4$	$[J']_m \cdot 10^3$	$\Sigma v \cdot 10^5$	$v_D \cdot 10^5$	$v_L \cdot 10^5$	$(\gamma_1) \cdot 10^7$	$\gamma_1 \cdot 10^7$ ($\gamma_2 = 1 \cdot 10^{-4}$)
22	9·7	—	0·100	0·85	0·625	2·00	(0·007)	2·00	1·25	1·45
20	11·5	—	0·025	1·65	0·435	0·68	(0·004)	0·68	1·18	1·46
23	30	0·0050	0·100	6·9	3·87	0·47	0·06	0·41	1·59	1·63
19	30	0·0050	0·400	6·2	4·16	1·69	0·22	1·47	1·53	1·57
24	30	0·0100	0·100	4·0	8·22	0·21	0·04	0·17	1·40	1·42
17	30	0·0100	0·400	3·3	8·82	0·90	0·12	0·78	1·71	1·74
18	30	0·0700	0·400	0·5	68·2	0·10	0·02	0·08	1·40	1·40
25	60	0·0100	0·100	10·3	5·98	0·33	0·09	0·24	1·43	1·46
21	60	0·0100	0·400	9·0	6·76	1·31	0·32	0·99	1·67	1·70

Mittel: 1·5 (3)

Tabelle 11. $\lambda = 4050$ Å. $(Ox'') = 0·400$; $(J_2)_0 = 0·00335$.

Vers. Nr.	$(J')_0$	$[J_2]_m \cdot 10^4$	$[J']_m \cdot 10^3$	$\Sigma v \cdot 10^5$	$v_D \cdot 10^5$	$v_L \cdot 10^5$	$\gamma_1 \cdot 10^8$
34	0·0050	8·1	3·6	1·14	0·29	0·85	7·7
33	0·0100	3·8	8·5	0·51	0·14	0·37	7·8
35	0·0500	0·9	47·0	0·09	0·03	0·06	7·6

Mittel: 7·7

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Behufs Anschlusses an Messungen in einem Bereich extrem niedriger J'-Konzentration wurde die photochemische Kinetik der Reaktion zwischen Jod und Oxalsäure bei 25° C im ungefilterten und im gefilterten Quecksilberlicht ($\lambda = 3660$ und 4050 Å) bei praktisch totaler Absorption der einfallenden Strahlung und bei konstanter Strahlungsintensität zwischen möglichst weiten Konzentrationsgrenzen unter Gewähr vollständiger Homogenisierung des Photolyten untersucht.

[1]) Bei 4050 Å wurde aus äusseren Gründen der ganz niedrige $[J']$-Bereich nicht untersucht, doch ist wohl kein Zweifel, dass hier der gleiche Zusammenhang besteht.

Variiert wurde $(J_2)_0$ im Verhältnis 1:30, $(J_2)_m$ 1:120, $[J_2]_m$ 1:160, $[J_3']_m$ 1:115, (J') 1:20, $[J']$ 1:24, (Ox'') 1:40, (OxH') 1:5.

2. Unter diesen Bedingungen wird bei konstanter J'-Konzentration Unabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom Jodgehalt erzielt.

3. Die Geschwindigkeit ist einerseits der Oxalat-, andererseits der Bioxalatkonzentration proportional; die Aufteilung zwischen diesen beiden Partnern vollzieht sich in dem Verhältnis etwa 1:0·03. Für eine Reaktion von Jod mit Oxalsäure (OxH_2) ergaben sich keine Anhaltspunkte.

4. Für $[J']$ etwa $< 0·001$ wird die Beziehung, wonach Geschwindigkeit und $[J']$-Konzentration einander verkehrt proportional sind, experimentell nicht mehr voll erfüllt; die Geschwindigkeit wächst hier mit abnehmendem $[J']$ langsamer, als es der genannten Gesetzmässigkeit entspricht, ein Verhalten, das mit der Aufteilung der Absorption der Strahlung zwischen J_2 und J_3' im Einklang steht.

Wien, Technische Hochschule, Institut für physikalische Chemie.

Bemerkung zur Bedeutung der sogenannten spezifischen Exaltationen der Molrefraktion und Moldispersion.

Von

Erich Hückel.

(Eingegangen am 8. 10. 32.)

Es wird gezeigt, dass die sogenannten „spezifischen" Exaltationen der Molrefraktion und Moldispersion, welche aus den entsprechenden Exaltationen durch Division mit dem Molekulargewicht erhalten werden, keine für ein Molekül charakteristische Grössen darstellen, dies vielmehr für die Exaltationen selber gilt, so dass man zu deren Benutzung zurückkehren sollte.

Seit BRÜHL[1]) sowie insbesondere v. AUWERS und EISENLOHR[2]) ist es in der chemischen Literatur üblich, bei der Untersuchung konstitutiver Einflüsse auf die Molrefraktion und Moldispersion die sogenannten spezifischen Exaltationen $E\Sigma$ bzw. $E\Sigma_{\gamma-\alpha}$ dieser Grössen zu benutzen. Dieser Brauch ist auch in neueste Lehrbücher übergegangen[3])[4]). Es soll im folgenden darauf hingewiesen werden, dass diesen Grössen keine für ein Molekül bzw. für eine besondere im Molekül vorhandene Gruppe charakteristische Bedeutung zukommt, und dass man daher zur Benutzung der Exaltationen E bzw. $E_{\gamma-\alpha}$ zurückkehren sollte.

Um dies zu zeigen, sei an die Definition der Exaltation E der Molrefraktion erinnert. Sie gibt den Überschuss der beobachteten Molrefraktion über einen Wert an, der sich aus den Atom- (oder auch Bindungs-) Refraktionen und den Inkrementen für besondere Bindungsarten berechnet. Sei beispielsweise für das Butadien

$$\begin{array}{c} \quad\; H \;\; H \\ \quad\; | \;\;\; | \\ {H \atop H}\!\!>\!C=C-C=C\!<\!\!{H \atop H} \end{array}$$

für eine bestimmte Frequenz die Molrefraktion M_{beob}, und seien ferner

---

1) J. BRÜHL, Lieb. Ann. **200**, 139. 1880. Z. physikal. Ch. **1**, 30. 1887.

2) K. v. AUWERS und F. EISENLOHR, Ber. Dtsch. chem. Ges. **43**, 809. 1910.

3) W. HÜCKEL, Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. II, S. 98 bis 99, Leipzig 1931. Für die dortige Benutzung der spezifischen Exaltationen fühle ich mich mit Rücksicht auf meine Mitarbeit an diesem Werk mitverantwortlich.

4) SCHLENK-BERGMANN, Lehrbuch der organischen Chemie, S. 462, Leipzig und Wien 1932, wo allerdings die Exaltation mit $\frac{M}{100}$ statt mit $\frac{100}{M}$ multipliziert ist, und die so erhaltene Grösse als spezifische Exaltation bezeichnet wird.

M_C, M_H die Atomkonstanten der Molrefraktion für C und H, und F das Inkrement der Doppelbindung, so ist die Exaltation:

$$E = M_{\text{beob}} - (4 M_C + 6 M_H + 2\mathsf{F})$$

der Überschuss der beobachteten über die berechnete Molrefraktion.

Als „spezifische" Exaltation $E\Sigma$ bezeichnet man den Ausdruck:

$$E\Sigma = \frac{E}{M} \cdot 100$$

(M = Molekulargewicht; der Faktor 100 ist aus Bequemlichkeitsgründen eingeführt).

Es ist nun aber offensichtlich, dass nicht die „spezifischen" Exaltationen, sondern die Exaltationen selber als charakteristisch für die konstitutive Eigentümlichkeit des Moleküls bzw. der darin enthaltenen besonderen Gruppe (hier der konjugierten Doppelbindungen) anzusehen sind. Denn die Molrefraktion

$$M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\varrho} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{N}$$

(n = Brechungsexponent, ϱ = Dichte, N = Zahl der Mole pro Kubikzentimeter) ist eine auf das einzelne Mol bezogene Grösse, und mithin ist dies auch für ihre Abweichung E von dem für das einzelne Mol berechneten Wert der Fall. Dividiert man sie durch das Molekulargewicht, so erhält man daher nicht eine auf das Mol, sondern eine auf die Masseneinheit bezogene Grösse, die kein Mass für die konstitutiven Eigenschaften des Moleküls abgeben kann. Beim Vergleich der Exaltationen verschiedener Moleküle jeweils die Exaltation durch das Molekulargewicht zu dividieren und die so erhaltenen sogenannten „spezifischen" Exaltationen zu vergleichen, ist daher prinzipiell verfehlt.

v. Auwers und Eisenlohr (loc. cit.) suchten die Einführung der „spezifischen" Exaltationen damit zu begründen, dass infolge der Ungenauigkeit, mit der die Atomkonstanten bekannt sind, die Exaltation um so ungenauer bestimmt werden kann, je mehr Atome das Molekül enthält. Sie dividierten deshalb die Exaltation durch das Molekulargewicht, um diese Ungenauigkeit herabzudrücken und Grössen zu erhalten, die für verschiedene Moleküle etwa dieselbe Absolutgenauigkeit besitzen. Diese Begründung besteht aber nicht zu Recht. Denn bei der Division durch M wird nicht nur der Fehler, sondern auch die charakteristische Grösse, auf die es ankommt, verkleinert, und zwar um einen Faktor, der mit der Konstitution nichts zu tun hat. Wo also der Fehler vergleichbar mit E wird, kann man diesen Mangel nicht durch Division mit M beseitigen, sondern muss vielmehr auf die Diskussion der Exaltationen überhaupt verzichten, es sei denn, dass es — wie dies oft der Fall sein wird — nur auf den Vergleich von Molekülen annähernd gleicher Zusammensetzung ankommt, wo die Differenzen der Fehler als klein gegen die Differenzen der Exaltationen zu erwarten sind.

Es gibt allerdings Reihen von Molekülen mit gleicher charakteristischer Gruppe, in denen die Exaltation mit zunehmender Grösse des Moleküls (und damit mit M) ansteigt; in speziellen Reihen (z. B. bei den Styrolen[1]) steigt sie ungefähr proportional mit M an. Hier erhalten v. AUWERS und EISENLOHR bei Division der Exaltationen durch $\frac{M}{100}$ in den „spezifischen" Exaltationen Grössen, welche mit der Grösse der Moleküle weniger variieren als die Exaltationen selbst, und im Spezialfall angenäherter Proportionalität zwischen E und M annähernd konstant sind. Darin sehen sie die Berechtigung dafür, die spezifischen Exaltationen als charakteristisch für die besondere, in der Molekülreihe enthaltene Gruppe, unabhängig von der Molekülgrösse, ansehen zu dürfen. Dies ist aber nicht zutreffend. Charakteristisch für jedes Molekül (oder für die Gruppe im Molekül) ist vielmehr immer die Exaltation selber. Wenn diese innerhalb gewisser Molekülreihen einigermassen gesetzmässig ansteigt, so ist dies als eine Besonderheit dieser Reihen anzusehen. Diese darf natürlich empirisch verwertet werden, wie dies v. AUWERS und EISENLOHR getan haben; aber diese Verwertung kann ohne Einführung der spezifischen Exaltationen geschehen. Die Besonderheit solcher Reihen bedarf einer besonderen Erklärung. (Vielleicht hängt sie mit der Wechselwirkung der Moleküle in der Flüssigkeit zusammen.) Die spezifische Exaltation ist auch in diesen Fällen keineswegs als eine für die betreffende Gruppe charakteristische Grösse zu betrachten. Man hat deshalb von der Einführung der spezifischen Exaltationen abzusehen und stets die Exaltationen selbst zu benutzen; in solchen Fällen aber, wo die Exaltation mit dem Molekulargewicht einigermassen gesetzmässig ansteigt, dies besonders anzugeben.

Bei den sogenannten „spezifischen" Exaltationen der Moldispersion, definiert durch:

$$E\Sigma_{\gamma-\alpha} = \frac{(M_\gamma - M_\alpha)_{\text{beob}} - (M_\gamma - M_\alpha)_{\text{ber}}}{M} \cdot 100$$

(M_γ, M_α = Molrefraktionen für die H_α-, H_γ-Linie; beob = beobachtet; ber = aus Atomkonstanten und Inkrementen der Moldispersion berechnet) liegen die Verhältnisse ganz analog, so dass sich ein weiteres Eingehen hierauf erübrigt. Auch hier hat man die Exaltationen $(M_\gamma - M_\alpha)_{\text{beob}} - (M_\gamma - M_\alpha)_{\text{ber}}$ selber, nicht die spezifischen Exaltationen zu benutzen.

[1]) K. v. AUWERS und F. EISENLOHR, J. pr. Ch. (Neue Folge) **82**, 98 bis 99. 1910.

Stuttgart, Institut für theoretische Physik der Technischen Hochschule.

Bücherschau.

Die hochmolekularen organischen Verbindungen Kautschuk und Cellulose, von HERMANN STAUDINGER. 540 Seiten mit 113 Figuren im Text. Julius Springer, Berlin 1932. Preis brosch. M. 49.60, geb. M. 52.—.

Das wesentlichste Interesse, das der Leser dieser Zeitschrift dem vorliegenden umfangreichen Buch entgegenbringen dürfte, mag darin gelegen sein, dass die innere Reibung, deren Anwendungsmöglichkeit zur Konstitutionserforschung ihren Höhepunkt schon überschritten zu haben schien, herangezogen und so derem Studium ein neuer Impuls gegeben wird. Vom Standpunkt des Physikochemikers muss es immer als erfreuliches Zeichen gebucht werden, wenn es ein Organiker, und zwar wie im besonderen Falle ein experimenteller Meister seines Faches, ist, der sich bei der Konstitutionserforschung physikalischer Methoden bedient. Denn gerade der Organiker ist wegen seiner geschulten künstlerischen Intuition zu solchen Untersuchungen berufen, falls er eben, was selbst heute noch nicht immer zutrifft, genug modern denkt.

Die Versuche zur Konstitutionsaufklärung mit Hilfe der inneren Reibung haben bei richtiger vergleichender Betrachtung bei reinen Flüssigkeiten eindeutige Ergebnisse und in homologen Reihen Beziehungen der inneren Reibung zum Molekulargewicht gegeben, und auch bei der Konstitutionserforschung binärer Flüssigkeitsgemische zu brauchbaren Resultaten geführt.

STAUDINGER geht bei der Verwendung der inneren Reibung zur Konstitutionserforschung neue Wege, indem er relativ verdünnte Lösungen unter einer von der Molekulargrösse bzw. Länge abhängigen, nicht zu überschreitenden Grenzkonzentration untersucht. Es ergab sich hierbei die Unhaltbarkeit der früheren Annahme, dass wegen der angenommenen Abhängigkeit der Viscosität von der Solvatation der Moleküle in verdünnten Lösungen einfache Beziehungen zwischen der Viscosität und dem Molekulargewicht der gelösten Stoffe in der Regel nicht möglich seien, und Stoffe verschiedener Konstitution ganz verschiedene Viscosität haben müssten. STAUDINGER teilt mit, dass die Solvatschicht homöopolarer organischer Stoffe ungefähr monomolekular ist und bei den von ihm untersuchten verdünnten Lösungen die Solvatationserscheinungen keine Rolle für die Viscosität spielen, sondern nur Länge und Durchmesser des Moleküls und die von ihm als „spezifische Viscosität" bezeichnete Viscositätserhöhung des Lösungsmittels, auf die gleiche Konzentration c in Grundmolaritäten bezogen, bei Stoffen mit so langen Ketten, dass der Durchmesser gegen die Länge nur klein ist, also jenen Molekülen, die STAUDINGER als Fadenmoleküle und K. H. MEYER mit dem anderen Namen der Hauptvalenzketten bezeichnet, einfach dem Molekulargewicht M proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor K_m in der Beziehung $\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m M$ ist für polymerhomologe Reihen charakteristisch und im allgemeinen konstant. Damit und mit der Feststellung, dass $\frac{\eta_{sp}}{c}$ additiv ist, sind die typischen Grundlagen zur Molekulargewichtsbestimmung und zur Konstitutionserforschung für Stoffe unbekannten Molekulargewichts und Konstitution gegeben, gewiss nicht mit geringerem, vielmehr grösserem Wahr-

scheinlichkeitswert, als es die Schlüsse sind, die früher ausschliesslich und heute noch seitens der synthetischen und analytischen Organiker älterer Schule strengster Observanz ausschliesslich aus rein chemischen Grundergebnissen gezogen wurden und werden, Schlüsse, die so oft durch spätere modernere Messmethoden eine glänzende Bestätigung des chemischen Instinktes dieser Forscher fanden.

Obige Gesetzmässigkeiten gelten nur für homöopolare Molekülkolloide. Bei Lösungen heteropolarer Molekülkolloide liegen infolge Schwarmbildung der Fadenionen durch interionische Kräfte, die erst durch genügenden Elektrolytzusatz aufgehoben wird, weit kompliziertere Verhältnisse vor, was für die Untersuchung des Eiweisses von Bedeutung ist.

Die Ergebnisse STAUDINGERS verlangen eine modifizierte Anwendung der EINSTEINschen Viscositätsbeziehung, die ja für kugelförmige Moleküle unterhalb einer bestimmten Grösse abgeleitet ist und Unabhängigkeit der Viscosität vom Verteilungsgrad fordert, d. h. man muss im Falle der erheblichen Abweichung von der Kugelgestalt zwecks Berücksichtigung der Molekülform das dem Quadrat des Molekulargewichts und damit bei Fadenmolekülen der Molekularlänge proportionale wirksame Volumen einführen, damit sich auch die Lösungen der Fadenmoleküle dem EINSTEINschen Viscositätsgesetz einordnen.

Im Sinne STAUDINGERS muss man also in Berücksichtigung der Teilchenform den kolloiden Lösungen, den Suspensoiden und Emulsoiden im Sinne OSTWALDS, noch die im hochverdünnten Zustand hochviscosen kolloiden Lösungen mit langgestreckten dispersen Teilchen, die also Makromoleküle sind, zuordnen. Diese „Molekülkolloide", wie z. B. Kautschuklösungen, unterscheiden sich von den aus heteropolaren organischen Verbindungen mit hochmolekularen Anionen oder Kationen sich ableitenden Micellkolloiden, wie Seifenlösungen. In Anwendung obiger Beziehung zwischen Molekulargewicht und innerer Reibung konnte durch Bestimmung letzterer das Molekulargewicht vom Balata, Polyvinylacetat, Triacetylcellulose, Cellulose, Kautschuk und Polystyrolen zu 50000 bis 600000 und Kettenlängen von 1900 bis 15000 Å ermittelt werden. Während in Lösungen sich also solche lange, durch Kovalenzen zusammenhängende Ketten ausbilden, die aber wegen ihrer Länge instabil, d. h. leicht zerbrechlich sind, sind in den festen Stoffen Bruchstücke verschiedener Länge zu bündelförmigem Gitteraufbau verknüpft, worauf in zahlreichen Fällen die mit SIGNER durchgeführten und im vorliegenden Buch beschriebenen röntgenographischen Versuche STAUDINGERS deuten. Diese könnten also ein kleineres Molgewicht vortäuschen, und so haben denn, allerdings auch infolge methodischer Verschiedenheit MARKS röntgenographische Versuche auf erheblich niedrigere Molgewichte von Kautschuk und Cellulose gedeutet.

Nach STAUDINGER dürfen also im Gegensatz zu den Anschauungen von K. H. MEYER und H. MARK aus röntgenographischen Untersuchungen keine Schlüsse auf die Grösse der Moleküle gezogen werden.

Die bisherigen Darlegungen geben ein ungefähres, aber prinzipielles Bild des Inhalts des ersten Teils des Buches, das in seiner Gesamtheit weniger eine Zusammenfassung darstellt, sondern zum Grossteil die Mitteilung von Ergebnissen von Originaluntersuchungen ist, ein Umstand, der dem Buch seine besondere Wertnote erteilt.

Im zweiten Teil wird über die vornehmlich nach obigen Methoden gewonnenen Ergebnisse mit Polystyrol als Modell des Kautschuks, mit Polymethylen als Modell

der Cellulose, mit Polyäthylenoxyd als Modell der Stärke und der Polyacrylsäure als Modell des Eiweisses berichtet, worauf dann der Bericht über analoge Versuche mit hochmolekularen Naturprodukten, wie Kautschuk und Balata, im dritten bzw. mit Cellulose im vierten Teil folgt.

Man muss dem Verfasser dankbar sein, dass er den Mut hatte, in dieses im Fluss der Durchforschung und vielfach noch im Dunkeln befindliche Gebiet mit starker Hand hineinzuleuchten und darüber Bericht zu geben.

Seine Vorgeschichte und seine Gegenwart berechtigen ihn voll dazu, zumal seine Darstellung besonders auch dadurch wertvoll wird, dass er mit geradezu liebevoller Bemühung die gegenteiligen Ansichten anderer Autoren mitbehandelt, was bei der Materialfülle der heutigen Literatur nicht jedem Autor so glückt. Dass bei solchem fast gigantischem Beginnen neben der unverrückbaren Feststellung einer Fülle experimentellen Materials noch ungeklärte Punkte bleiben, die dem Wandel der Zeit unter dem späteren Angriff durch andere, vielleicht noch unbekannte Methoden unterworfen sein werden, wird jeder naturwissenschaftlich Denkende geradezu als Notwendigkeit betrachten müssen.

Und weil uns der Verfasser nicht nur sein Buch, sondern auch den Wertbegriff des in demselben niedergelegten Inhalts geschenkt hat, müssen wir ihm besonderen Dank sagen. *R. Kremann.*

Solutions superficielles fluides a deux dimensions et stratifications monomoléculaires, de André Marcelin. Recueil des conférences-rapports de documentation sur la physique. 8°. 163 Seiten mit 86 Figuren. Les presses universitaires de France, Paris 1931.

Das Buch beginnt ohne jede Vorrede mit einem Experiment. Dieser Anfang ist charakteristisch für das ganze Buch. Nicht trockene Gelehrsamkeit wird dem Leser aufgetischt, sondern er wird durch die Fülle der experimentellen Erlebnisse von einem zuverlässigen Führer geleitet. Die Gesetze erscheinen als kurze Folgerungen aus den Beobachtungen und Messungen. Die reizvollen Experimente von Lord Rayleigh, Devaux, Langmuir, A. und R. Marcelin u. a. ruhten grösstenteils bisher in der Originalliteratur. Es ist zweifellos ein Verdienst, diese Experimente, die einen klareren Einblick in das Wesen des adsorbierten Zustands geben, als die vielen Adsorptionsmessungen an pulverigen Substanzen, der Allgemeinheit bequem zugänglich zu machen. Speziell in Deutschland sind jene Untersuchungen wenig bekannt, so dass den darauf basierenden, wohlbekannten Theorien aus diesem Grunde oft nicht das gebührende Gewicht zugestanden wird. Dass dem Verfasser einige neuere Arbeiten in der nicht-französischen Literatur entgangen sind, ist gerade für die deutschen Leser kein besonderer Nachteil. *Volmer.*